



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 169 T2 2005.12.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 043 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 169.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/23127**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 955 853.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/021675**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **29.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 10/00**

**C10G 50/02, B01J 31/22, B01J 31/18,  
C08F 4/642, C08F 4/14, C08F 4/70**

(30) Unionspriorität:

**401867                      23.09.1999                      US**

(73) Patentinhaber:

**BP Corporation North America Inc., Warrenville,  
Ill., US**

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,  
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BAGHERI, Vahid, Winfield, US; EISENBERG, C.,  
David, Naperville, US; RATLIFF, S., Kevin,  
Naperville, US; BENDA, Ranier, B-1150 Brussels,  
BE; LANIER, W., Carroll, Naperville, US**

(54) Bezeichnung: **Oligomere Öle und ihre Herstellung**

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

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

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen eine mehrstufige Herstellung eines oligomeren Öls und betrifft insbesondere eine zuvor erwähnte mehrstufige Herstellung, bei der der erste Schritt die Polymerisation eines Einsatzmaterials einschließt, das ein oder mehrere C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-1-Olefine enthält, in der Gegenwart eines Katalysators, der einen Übergangsmetallkatalysator mit voluminösem Liganden umfaßt, und in welchem ein nachfolgender Schritt die Oligomerisierung von zumindest einer vorausgewählten Fraktion des Produkts des ersten Schritts einschließt.

## Diskussion des Stands der Technik

**[0002]** Es wurden zahlreiche Verfahren zur Polymerisierung oder Oligomerisierung eines ethylenisch ungesättigten Olefins offenbart. Zum Beispiel offenbaren Rossi et al., PCT/US93/12102, veröffentlicht am 23. Juni 1994 als WO 94/13715, ein Katalysatorsystem, umfassend eine Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden mit einer Formel, die nahezu den nachfolgenden Formeln 1, 2 oder 3 oder 4 entspricht. Das Katalysatorsystem umfaßt auch eine Aktivatorverbindung, welche ein Metall der Gruppe II oder III des Periodensystems der Elemente enthält, insbesondere Trialkylaluminiumverbindungen, sowohl lineare als auch cyclische Alumoxane oder ionisierende ionische Aktivatoren oder Verbindungen wie Tri(n-butyl)ammoniumtetra(pentafluorphenyl)bor. Das offenbarte Verfahren beinhaltet eine Copolymerisation von Ethylen und einem alpha-Olefin. Geeignete alpha-Olefine besitzen ein Wasserstoffatom am zweiten Kohlenstoff, mindestens zwei Wasserstoffe am dritten Kohlenstoff und zumindest einen Wasserstoff am vierten Kohlenstoff. Die hergestellten resultierenden Copolymere enthalten einen hohen Grad an endständigen Ethenylen- oder Vinyliden-Ungesättigtheiten und weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 300 bis 15 000 und eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) von typischerweise weniger als 5 auf.

**[0003]** Bagheri et al., US-Patent Nr. 5,688,887, offenbart ein weiteres derartiges Verfahren zur Polymerisierung eines Einsatzmaterials, das ein oder mehrere C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-1-Olefine und einen zweiten Kohlenwasserstoff, der ein 1-Olefin ist, enthält, zur Herstellung eines hochreaktiven, viskosen, im wesentlichen 1-Olefin-enthaltenden Poly(1-olefins) oder Copoly(1-olefins) mit hohem Molekulargewicht in der Gegenwart eines Metallocenkatalysators, umfassend einen Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Metallocenkatalysator der Gruppe IVb des Periodensystems und Aluminoxan-Cokatalysator. Das resultierende Polymerprodukt besitzt einen Gehalt an endständigem Vinyliden von mehr als 80 %, ist hochreaktiv und weist ein Molekulargewicht zwischen 300 und 10 000 auf. Bagheri et al. offenbart auch Reaktionen des Poly(1-olefin)- oder Copoly(1-olefin)-Produkts, bei dem die endständige Vinylidenverknüpfung umgesetzt wird mit einem Aromaten, einem Epoxidationsmittel, einem Silylierungsmittel, Maleinsäureanhydrid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff, Halogen und Hydrohalogen.

**[0004]** Johnson et al., PCT/US96/01282, veröffentlicht am 1. August 1996 als WO 96/23010, offenbart Verfahren, die ein Katalysatorsystem verwenden, das einen anderen Typ an Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden umfaßt, welche eine Formel aufweist, die nahezu den nachfolgenden Formeln 5, 6, 7 oder 8 entspricht. Die offenbarten Verfahren beinhalten die Verwendung des zuvor erwähnten Katalysators für die Polymerisierung von Ethylen, acyclischen Olefinen und/oder ausgewählten cyclischen Olefinen und gegebenenfalls ausgewählten olefinischen Estern oder Carbonsäuren und anderen Monomeren, um eine große Vielzahl an Homopolymeren und Copolymeren herzustellen.

**[0005]** Ferner gibt es eine Anzahl an Patentveröffentlichungen, die ein Katalysatorsystem offenbaren, das eine Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden umfaßt, mit einer stöchiometrischen Formel, die ähnlich zu der der nachfolgenden Formel 9 oder 10 ist, und einer Aktivierungsmenge eines Aktivators, der aus Organoaluminiumverbindungen und Hydrocarbylbor-Verbindungen ausgewählt ist. Zum Beispiel offenbaren Britovsek et al., PCT/GB98/02638, veröffentlicht am 18. März 1999 als WO 99/12981, ein derartiges Katalysatorsystem zur Verwendung bei der Polymerisation von 1-Olefinen. Brookhart et al., PCT/US98/00316, veröffentlicht am 16. Juli 1998 als WO 98/30612, offenbaren ein ähnliches Katalysatorsystem für die Verwendung bei der Polymerisation von Propylen. Brookhart et al., PCT/US98/14306, veröffentlicht am 21. Januar 1999 als WO 99/02472, offenbart ein Verfahren zur Herstellung von alpha-Olefinen durch Umsetzen von Ethylen in der Gegenwart eines ähnlichen Katalysatorsystems und offenbart, daß die erzeugten alpha-Olefine mit anderen Olefinen weiter homopolymerisiert oder copolymerisiert werden können, um Polyolefine zu bilden, oder zu Alkoholen konvertiert werden können. Bennett, PCT/US97/23556, veröffentlicht am 25. Juni 1998 als WO 98/27124, offenbart ein Verfahren zum Polymerisieren von Ethylen in der Gegenwart eines ähnlichen Katalysatorsystems. Vaughn et al., PCT/US97/10418, veröffentlicht am 24. Dezember 1997 als WO 97/48736, offen-

bart ein Verfahren zum heterogenen Polymerisieren eines Olefinmonomers in der Gegenwart eines ähnlichen Katalysatorsystems, das eine Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden umfaßt, die auf einem Trägermaterial immobilisiert ist. Matsunaga et al., PCT/US97/10419, veröffentlicht am 24. Dezember 1997 als WO 97/48737, offenbart ein Verfahren zum Homopolymerisieren oder Copolymerisieren von Ethylen in der Gegenwart eines solchen Katalysatorsystems bei erhöhten Ethylendrücken.

**[0006]** Ein Hauptproblem im Zusammenhang mit der Herstellung von oligomeren Ölen aus Vinylolefinen ist es, daß der oligomere Produktmix für gewöhnlich in verschiedene Anteile fraktioniert werden muß, um Öle von einer gegebenen gewünschten Viskosität zu erhalten (z. B. 2, 4, 6 oder 8 cSt bei 100 °C). Als ein Ergebnis ist es bei einer kommerziellen Herstellung schwierig, einen oligomeren Produktmix zu erhalten, der, wenn er fraktioniert wird, die relativen Mengen eines jeden Viskositätsprodukts, welches der Nachfrage des Markts entspricht, erzeugen wird, und es ist oft notwendig, einen Überschuß von einem Produkt zu erzeugen, um die notwendige Menge des anderen zu erhalten. Ein anderes Problem ist der Mangel an Kontrolle über die Chemie und Isomerisierung von alpha-Olefinen zu inneren Olefinen. Ein drittes Problem ist es, daß Polymerisationsprozesse oft einen hohen Prozentsatz eines Dimers ergeben, das für eine Verwendung als ein Gleitmittel ungeeignet (zu flüchtig) ist. Es ist daher in hohem Maße wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, das die Vielseitigkeit zur Verfügung stellt, um das Maßschneiden der Viskosität des Produkts mit verbesserter Selektivität zu ermöglichen und Produktöle mit einer vorausgewählten gewünschten Viskosität reproduzierbar und einfach herzustellen.

**[0007]** Schaerfl et al., US-Patente Nr. 5,284,988 und 5,498,815, offenbaren zwei zweistufige Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Öls, welche eine verbesserte Vielseitigkeit zur Verfügung stellen im Hinblick auf das Ermöglichen eines Zuschnitts der Viskosität des synthetischen Ölprodukts bei verbesserter Selektivität. Das US-Patent Nr. 5,284,988 offenbart ein Verfahren, das eine verbesserte Selektivität zur Verfügung stellt beim Ausbilden von synthetischen Ölen, wobei als Ausgangsolefine Vinylidenolefine und alpha-Olefine verwendet werden. Das Verfahren des US-Patents Nr. 5,284,988 zur Herstellung eines synthetischen Öls umfaßt (a) Isomerisieren von zumindest einem Anteil einer Vinylidenolefinzufuhr in der Gegenwart eines Isomerisierungskatalysators, um ein Zwischenprodukt auszubilden, das trisubstituiertes Olefin enthält, und (b) Co-Dimerisieren des Zwischenprodukts und zumindest eines Vinylolefins in der Gegenwart eines Oligomerisierungskatalysators, um ein synthetisches Öl auszubilden, das ein Co-Dimer des Vinylidenolefins und des Vinylolefins umfaßt. Geeignete Vinylidenolefine zur Verwendung in dem Isomerisierungsschritt des Verfahrens aus dem US-Patent Nr. 5,284,988 können hergestellt werden unter Verwendung bekannter Verfahren, wie durch Dimerisierung von Vinylolefinen, die von 4 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome, vorzugsweise mindestens 6 und am meisten bevorzugt mindestens 8 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome enthalten, einschließlich deren Mischungen. Geeignete Vinylolefine zur Verwendung in dem Co-Dimerisierungsschritt des Verfahrens des US-Patents Nr. 5,284,988 enthalten von 4 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome und vorzugsweise ungefähr 6 bis ungefähr 24 Kohlenstoffatome, einschließlich deren Mischungen. Der Co-Dimerisierungsschritt kann irgendeinen geeigneten Dimerisierungskatalysator, der im Stand der Technik bekannt ist, verwenden, und insbesondere Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ wie Säurehalogenide (Lewis-Säure) oder Protonensäurekatalysatoren (Brönsted-Säure-Katalysatoren), die in Kombination und mit Promotoren verwendet werden können.

**[0008]** Das US-Patent Nr. 5,498,815 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Öls, umfassend die Schritte des Umsetzens eines Vinylidenolefins in der Gegenwart eines Katalysators zur Ausbildung einer Zwischenproduktmischung, die mindestens ungefähr 50 Gewichtsprozent eines Dimers des Vinylidenolefins enthält, und anschließend Zugeben eines Vinylolefins zu der Zwischenproduktmischung und Umsetzen der Zwischenproduktmischung und des Vinylolefins in Gegenwart eines Katalysators, um so eine Produktmischung zu bilden, die das Dimer des Vinylidenolefins und ein Co-Dimer des zugegebenen Vinylolefins mit dem Vinylidenolefin enthält. Geeignete Vinylidenolefine zur Verwendung in dem ersten Schritt dieses Verfahrens können hergestellt werden unter Verwendung bekannter Verfahren wie durch Dimerisieren von Vinylolefinen, die von 4 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete Vinylolefine zur Verwendung in dem zweiten Schritt dieses Verfahrens enthalten von 4 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome. Beide Schritte können einen beliebigen geeigneten Dimerisierungskatalysator, der im Stand der Technik bekannt ist, verwenden und insbesondere Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ wie Säurehalogenide (Lewis-Säure) oder Protonensäurekatalysatoren (Brönsted-Säure-Katalysatoren), welche Katalysatoren in Kombination und mit Promotoren verwendet werden können.

**[0009]** Hobbs et al., PCT/US90/00863, veröffentlicht am 7. September 1990 als WO 90/10050, offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der thermischen Stabilität von synthetischen Gleitmitteln, die aus alpha-Olefinoligomeren bestehen, durch deren Alkylierung in der Gegenwart eines Säurealkylierungskatalysators mit einem Olefin wie Decen oder der Olefine des Nichtgleitmittelbereichs mit niedrigerem Molekulargewicht, die im Ver-

lauf der Oligomerisierung von 1-Alkanen hergestellt werden. Die alpha-Olefinoligomere werden erhalten durch Oligomerisierung von C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-alpha-Olefin-Einsatzmaterialien in der Gegenwart eines Metallkatalysators der Gruppe VIB im Zustand einer verringerten Wertigkeit auf einem porösen Träger und Rückgewinnen aus der resultierenden Produktmischung von Oligomeren, umfassend Kohlenwasserstoffe im Bereich der olefinischen Gleitmittel.

**[0010]** Jedoch weder das US-Patent Nr. 5,284,988 noch das US-Patent Nr. 5,498,815 noch PCT/US90/00863 offenbart ein mehrstufiges Verfahren, das in dem ersten Schritt die Polymerisation eines Olefins in der Gegenwart eines Katalysatorsystems betrifft, das einen Übergangsmetallkomplex mit voluminösem Liganden umfaßt, um eine Produktmischung zu bilden, die eine Verteilung von Produkten umfaßt, wobei zumindest eine Fraktion davon Eigenschaften aufweist, die außerhalb eines dafür vorbestimmten Bereichs liegen, und in einem nachfolgenden Schritt die Oligomerisierung von zumindest einer vorausgewählten Fraktion der Produktmischung, die in dem ersten Schritt gebildet wurde.

#### Aufgaben der Erfindung

**[0011]** Es ist daher eine allgemeine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines oligomeren Öls zur Verfügung zu stellen, das vorbestimmte Eigenschaften aufweist, welches die zuvor erwähnten Probleme der Verfahren nach dem Stand der Technik überwindet.

**[0012]** Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes zuvor erwähntes Verfahren zur Verfügung zu stellen, das einen größeren Grad der Steuerung der Chemie ermöglicht und den Grad einer Doppelbindungsisomerisierung der Olefine in dem Einsatzmaterial minimiert.

**[0013]** Eine verwandte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein zuvor erwähntes verbessertes Verfahren zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Wirksamkeit bei der Umwandlung von ethylenischen Olefinen zu oligomeren Ölen mit vorbestimmten Eigenschaften ermöglicht.

**[0014]** Andere Aufgaben und Vorteile werden beim Lesen der folgenden ausführlichen Beschreibung und der anhängenden Ansprüche offensichtlich werden.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0015]** Diese Aufgaben werden erzielt durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur selektiven Herstellung eines oligomeren Öls mit vorbestimmten Eigenschaften, umfassend einen ersten Schritt (a) des Polymerisierens eines Einsatzmaterials, umfassend eines oder mehrere C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Olefine mit mindestens einem Wasserstoff am 2-Kohlenstoffatom, mindestens zwei Wasserstoffen am 3-Kohlenstoffatom und mindestens einem Wasserstoff am 4-Kohlenstoff (wenn mindestens 4 Kohlenstoffatome im Olefin vorhanden sind), in der Gegenwart eines katalytischen Systems, umfassend einen Übergangsmetall-Komplex mit voluminösem Liganden der stöchiometrischen Formel 1 und einer aktivierenden Menge eines Aktivators, umfassend eine Organaluminiumverbindung oder eine Hydrocarbylborverbindung oder eine Mischung daraus:

Formel 1



**[0016]** In Formel 1 ist L der voluminöse Ligand, ist M das Übergangsmetall, können X und x' gleich oder verschieden sein und sind unabhängig ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe oder einer Hydrocarboxylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, wobei m gleich 1–3 ist, n gleich 0–3 ist, p gleich 0–3 ist und die Summe der ganzen Zahlen m+n+p der Wertigkeit des Übergangsmetalls entspricht. Es wird eine Produktmischung gebildet, die eine Verteilung von Produkten umfaßt, von denen mindestens eine Fraktion Eigenschaften aufweist, die außerhalb eines dafür vorherbestimmten Bereichs liegen. In einem nachfolgenden Schritt (b) wird zumindest eine vorausgewählte Fraktion des in Schritt (a) gebildeten Produkts in der Gegenwart eines sauren Oligomerisierungskatalysators oligomerisiert, um dadurch das zuvor erwähnte oligomere Öl zu bilden.

#### Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

**[0017]** Das in Schritt (a) des Verfahrens dieser Erfindung verwendete Katalysatorsystem umfaßt einen Übergangsmetallkomplex mit voluminösem Liganden der stöchiometrischen Formel 1:

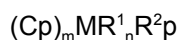
Formel 1



wobei L der voluminöse Ligand ist, M das Übergangsmetall ist, X und X<sup>1</sup> unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Hydrocarbylgruppe oder Hydrocarboxylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, und m gleich 1–3 ist, n gleich 0–3 ist, p gleich 0–3 ist und die Summe der ganzen Zahlen m + n + p der Wertigkeit des Übergangsmetalls entspricht. Der zuvor erwähnte Metallkomplex enthält eine Vielzahl an gebundenen Atomen, die eine Gruppe bilden, die cyclisch sein kann mit einem oder mehreren optionalen Heteroatomen. Die Liganden L und X können über eine Brücke miteinander verbunden sein, und wenn zwei Liganden L und/oder X vorhanden sind, können sie verbrückt sein.

**[0018]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator ein Metallocen, ist M ein Übergangsmetall der Gruppe IV, V oder VI und ist ein oder sind mehrere L eine Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Gruppierung. In dieser Ausführungsform umfaßt die Zufuhr ein oder mehrere C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-1-Olefine, und die in Schritt (a) gebildete Produktmischung umfaßt ein im wesentlichen endständig ungesättigtes viskoses, im wesentlichen 1-Olefin-haltiges Poly(1-olefin) oder Copoly(1-olefin) des Molekulargewichts zwischen 300 und 10 000, welches einen Gehalt an endständigem Vinyliden von mehr als 50 %, vorzugsweise mehr als 80 % aufweist. Vorzugsweise wird das Metallocen durch die stöchiometrische Formel 2 dargestellt:

Formel 2



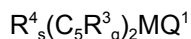
wobei jedes Cp ein substituierter oder nichtsubstituierter Cyclopentadienyl- oder Indenylring ist und jeder derartige Substituent daran gleich oder verschieden sein kann und ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkyl-Rest mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder zumindest zwei Kohlenstoffatomen ist, die zusammen ausgebildet sind, um einen Teil eines C<sub>4</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rings zu bilden; wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Hydrocarbyl, Hydrocarboxyl mit jeweils 1–20 Kohlenstoffatomen; und wobei m gleich 1–3 ist, n gleich 0–3 ist, p gleich 0–3 ist und die Summe von m + n + p dem Oxidationszustand von M entspricht.

**[0019]** In alternativen bevorzugten Ausführungsformen wird das Metallocen dargestellt durch die stöchiometrischen Formeln 3 oder 4:

Formel 3



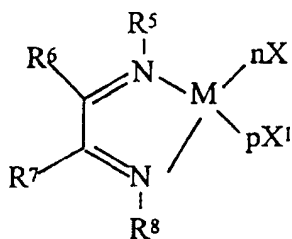
Formel 4



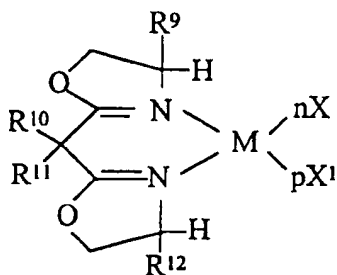
wobei jedes C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> ein substituiertes oder nichtsubstituiertes Cyclopentadienyl ist und jedes R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein kann und gleich Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkaryl, Aryl oder Aralkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder mindestens 2 Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, um einen Teil eines C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Rings zu bilden; wobei R<sup>4</sup> entweder 1) ein Alkylrest ist, der von 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, oder 2) ein Dialkylgermanium- oder -silicium- oder ein Alkylphosphorsäure- oder -aminrest ist und R<sup>4</sup> an zwei C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>-Ringen substituiert ist und diese überbrückt oder einen C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>-Ring zurück zu M überbrückt; wobei jedes Q gleich oder verschieden sein kann und ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Arylalkylrest mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist und Q' ein Alkylidenrest mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; wenn k gleich 0 ist, ist x gleich 1, ansonsten ist x immer 0; und wobei s gleich 0 oder 1 ist; und wenn s gleich 0 ist, ist g gleich 5 und k ist gleich 0, 1 oder 2; und wenn s gleich 1 ist, ist g gleich 4 und k ist gleich 1. M ist ein Übergangsmetall der Gruppe IV, V oder VI, vorzugsweise der Gruppe IV.

**[0020]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator anstelle eines Metallocens ein Komplex der stöchiometrischen Formel 5, 6, 7 oder 8 mit einem zweizähligen Liganden:

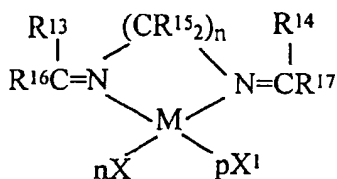
Formel 5



Formel 6

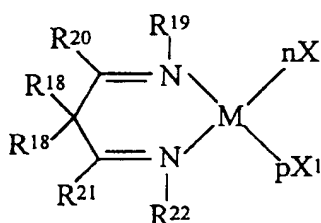


Formel 7



oder

Formel 8

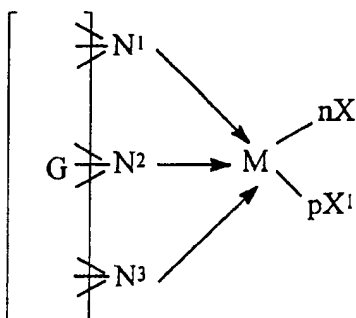


**[0021]** In den Formeln 5 bis 8 ist das Übergangsmetall M aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ti, Zr, Sc, V, Cr, einem Seltenerdmetall, Fe, Co, Ni oder Pd; sind X und X<sup>1</sup> unabhängig aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; sind n und p ganze Zahlen, deren Summe die Wertigkeit von M minus 2 ist (die Anzahl der Bindungen zwischen M und dem zweizähligen Liganden); sind R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> jeweils unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, vorausgesetzt, daß das an das Iminostickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mindestens zwei daran gebundene Kohlenstoffatome aufweist; sind R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder sind R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen, um einen carbocyclischen Ring zu bilden; sind R<sup>9</sup> und R<sup>12</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl; sind R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl; ist jedes R<sup>15</sup> unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl oder bilden zwei der R<sup>15</sup> zusammen einen Ring; ist R<sup>16</sup> gleich Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl und ist R<sup>13</sup> gleich Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl oder bilden R<sup>16</sup> und R<sup>13</sup> zusammen einen Ring; ist R<sup>17</sup> gleich Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl und ist R<sup>14</sup> gleich Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl oder bilden R<sup>17</sup> und R<sup>14</sup> zusammen einen Ring; ist jedes R<sup>18</sup> unabhängig Was-

serstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl; sind  $R^{19}$  und  $R^{22}$  jeweils unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, vorausgesetzt, daß das an dem Iminstickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mindestens zwei daran gebundene Kohlenstoffatome aufweist; sind  $R^{20}$  und  $R^{21}$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl; ist jedes  $R^{23}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, vorausgesetzt, daß jede olefinische Bindung in dem Olefin von jeder anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quartäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist. Wenn M gleich Pd ist, ist ein Dien nicht vorhanden, und wenn ein Komplex der Formel 7 verwendet wird, ist M nicht Pd. M ist vorzugsweise Co, Fe, Ni oder Pd und ist weiter bevorzugt Ni oder Pd. In Formel 7 ist n gleich 2 oder 3.

**[0022]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist der zuvor erwähnte Übergangsmetallkomplex mit einem voluminösen Liganden anstelle eines Metallocens oder eines Komplexes, der einen zweizähligen Liganden einschließt, ein Komplex der stöchiometrischen Formel 9:

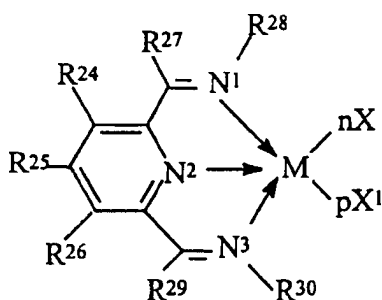
Formel 9



wobei drei Stickstoffatome  $N^1$ ,  $N^2$  und  $N^3$  koordinativ an das Übergangsmetall M gebunden sind, das ausgewählt ist aus Co, Fe, Ru und Mn; wobei G eine oder mehrere organische Gruppierungen umfaßt, an welche die drei Stickstoffatome  $N^1$ ,  $N^2$  und  $N^3$  gemeinschaftlich oder getrennt gebunden sind; wobei X und  $X^1$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; wobei n und p ganze Zahlen sind, deren Summe die Wertigkeit von M minus 3 ist (die Anzahl der Bindungen zwischen M und dem dreizähligen Liganden); und wobei, wenn M gleich Co ist, die Summe von n und p gleich 1, 2 oder 3 ist, wenn M gleich Ru ist, die Summe von n und p gleich 2, 3 oder 4 ist, wenn M gleich Fe ist, die Summe von n und p gleich 2 oder 3 ist, und wenn M gleich Mn ist, die Summe von n und p gleich 1, 2, 3 oder 4 ist.

**[0023]** In einer in hohem Maße bevorzugten Ausführungsform des Komplexes der Formel 9 besitzt der zuvor erwähnte Metallkomplex die Struktur der Formel 10:

Formel 10

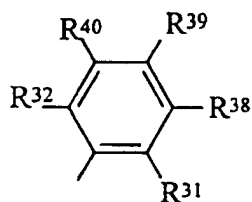


wobei M gleich Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Ru[III], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] oder Mn[IV] ist, wobei X und  $X^1$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; wobei n und p ganze Zahlen sind, deren Summe die Wertigkeit von M ist;  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$  und  $R^{29}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl, und wobei

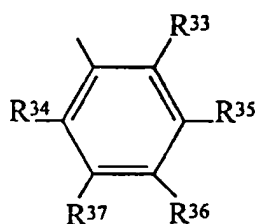
(1) wenn M gleich Fe, Co oder Ru ist,  $R^{28}$  und  $R^{30}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; und wenn irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^{24}$  –  $R^{30}$  gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, diese zwei oder mehreren verbunden sein können.

nen, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden, oder  
 (2) wenn M gleich Fe, Co, Mn oder Ru ist,  $R^{28}$  dann durch die folgende stöchiometrische Formel 11 dargestellt wird und  $R^{30}$  durch die folgende stöchiometrische Formel 12 dargestellt wird:

Formel 11



Formel 12



wobei  $R^{31}$  bis  $R^{40}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; wobei, wenn irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^{24}$  bis  $R^{27}$ ,  $R^{29}$  und  $R^{31}$  bis  $R^{40}$  gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, diese zwei oder mehreren verbunden sein können, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden; unter der Voraussetzung, daß mindestens einer von  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  und  $R^{34}$  gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl ist, wenn keines der Ringsysteme der Formeln 11 oder 12 einen Teil eines polyaromatischen kondensierten Ringsystems bildet, oder

(3) wenn M gleich Fe, Co, Mn oder Ru ist,  $R^{28}$  dann eine Gruppe mit der Formel  $-NR^{41}R^{42}$  ist und  $R^{30}$  eine Gruppe mit der Formel  $-NR^{43}R^{44}$  ist, wobei  $R^{41}$  bis  $R^{44}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; und wobei, wenn irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^{24}$  bis  $R^{27}$ ,  $R^{29}$  und  $R^{41}$  bis  $R^{44}$  gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, solche zwei oder mehreren verknüpft sein können, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden.

**[0024]** Zusätzlich zu dem Übergangsmetallkomplex mit voluminösem Liganden enthält das Katalysatorsystem, das im Schritt (a) des Verfahrens dieser Erfindung verwendet wird, auch eine aktivierende Menge eines Aktivators, der ausgewählt ist aus Organoaluminiumverbindungen und Hydrocarbylbor-Verbindungen. Geeignete Organoaluminiumverbindungen umfassen Verbindungen der Formel  $AlR^{50}_3$ , wobei jedes  $R^{50}$  unabhängig ein  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder Halogen ist. Beispiele umfassen Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Triisobutylaluminium (TIBA), Tri-n-octylaluminium, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid und Alumoxane. Alumoxane sind im Stand der Technik gut bekannt als typische oligomere Verbindungen, die hergestellt werden können durch die kontrollierte Zugabe von Wasser zu einer Alkylaluminiumverbindung, zum Beispiel Trimethylaluminium. Solche Verbindungen können linear, cyclisch oder Mischungen davon sein. Im Handel erhältliche Alumoxane werden im allgemeinen als Mischungen von linearen und cyclischen Verbindungen angesehen. Die cyclischen Alumoxane können dargestellt werden durch die Formel  $[R^{51}AlO]_s$ , und die linearen Alumoxane können dargestellt werden durch die Formel  $R^{52}(R^{53}AlO)_s$ , wobei s eine Zahl von ungefähr 2 bis 50 ist und wobei  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  und  $R^{53}$  Hydrocarbylgruppen darstellen, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppen, zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder Butylgruppen. Alkylalumoxane wie Methylalumoxan (MAO) sind bevorzugt.

**[0025]** Mischungen von Alkylalumoxanen und Trialkylaluminiumverbindungen sind besonders bevorzugt, wie MAO mit TMA oder TIBA. In diesem Zusammenhang sollte angemerkt werden, daß der Begriff "Alkylalumoxan", wie er in dieser Beschreibung verwendet wird, im Handel erhältliche Alkylalumoxane einschließt, die einen Anteil, typischerweise ungefähr 10 Gewichtsprozent, jedoch gegebenenfalls bis zu 50 Gewichtsprozent des entsprechenden Trialkylaluminiums enthalten, zum Beispiel enthält üblicherweise im Handel erhältliches MAO ungefähr 10 Gewichtsprozent an Trimethylaluminium (TMA), während im Handel erhältliches MMAO sowohl TMA als auch TIBA enthält. Hierin angegebene Mengen an Alkylalumoxan umfassen solche Trialkylaluminiumverunreinigungen, und folglich sind Mengen an Trialkylaluminiumverbindungen, die hier angegeben werden, so zu sehen, daß sie Verbindungen der Formel  $AlR_3$  umfassen, zusätzlich zu irgendeiner  $AlR_3$ -Verbindung, die mit dem falls vorhandenen Alkylalumoxan eingebracht wird.

**[0026]** Beispiele von geeigneten Hydrocarbylbor-Verbindungen sind Boroxine, Trimethylbor, Triethylbor, Dimethylphenylammoniumtetra(phenyl)borat, Trityltetra(phenyl)borat, Triphenylbor, Dimethylphenylammonium, Tetra(pentafluorphenyl)borat, Natrium-tetrakis[(bis-3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Trityltetra(pentafluorphenyl)borat und Tris(pentafluorphenyl)bor.

**[0027]** Bei der Herstellung der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung wird die Menge der zu verwendenden aktivierenden Verbindung, die aus Organoaluminiumverbindungen und Hydrocarbylborverbindungen ausgewählt ist, einfach bestimmt durch einfaches Testen, zum Beispiel durch die Herstellung von kleinen Testproben, die verwendet werden können zur Polymerisierung kleiner Mengen des oder der Monomere und somit zur Bestimmung der Aktivität des hergestellten Katalysators. Im allgemeinen zeigt sich, daß die verwendete Menge ausreichend ist, um 0,1 bis 20 000 Atome, vorzugsweise 1 bis 2000 Atome an Aluminium oder Bor pro Atom des Übergangsmetalls in der Verbindung der Formel 1 zur Verfügung zu stellen. Pro Mol des Übergangsmetallkomplexes werden im allgemeinen von ungefähr 1 mol bis ungefähr 5000 mol, vorzugsweise bis ungefähr 150 mol an Aktivator verwendet.

**[0028]** Wenn das in Schritt (a) des Verfahrens dieser Erfindung verwendete Katalysatorsystem einen Komplex der Formeln 5–12 umfaßt, umfaßt der Katalysator vorzugsweise eine neutrale Lewis-Base zusätzlich zu dem Übergangsmetallkomplex mit voluminösem Liganden und dem Aktivator. Neutrale Lewis-Basen sind im Stand der Technik der Ziegler-Natta-Katalysator-Polymerisationstechnologie gut bekannt. Beispiele von Klassen von neutralen Lewis-Basen, die in der vorliegenden Erfindung geeignet verwendet werden können, sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Alkane (von 1-Olefinen verschiedene) oder Alkine, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Amide, Phosphoramide, Phosphine, Phosphite, Ether, Thioether, Nitrile, Carboonylverbindungen, zum Beispiel Ester, Ketone, Aldehyde, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Sulfoxide, Sulfone und Boroxine. Obwohl 1-Olefine in der Lage sind, als neutrale Lewis-Basen zu wirken, werden sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als Monomer- oder Comonomer-1-Olefine und nicht als neutrale Lewis-Basen als solches betrachtet. Jedoch werden Alkene, welche innere Olefine sind, zum Beispiel 2-Buten und Cyclohexen, in der vorliegenden Erfindung als neutrale Lewis-Basen betrachtet. Bevorzugte Lewis-Basen sind tertiäre Amine und aromatische Ester, zum Beispiel Dimethylanilin, Diethylanilin, Tributylamin, Ethylbenzoat und Benzylbenzoat. In dieser speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können der Übergangsmetallkomplex (erste Komponente), der Aktivator (zweite Komponente) und die neutrale Lewis-Base (dritte Komponente) des Katalysatorsystems gleichzeitig oder in einer beliebigen gewünschten Reihenfolge zusammengebracht werden. Wenn jedoch die zuvor erwähnte zweite und dritte Verbindung, welche stark miteinander Wechselwirken, zum Beispiel eine stabile Verbindung miteinander bilden, ist es bevorzugt, entweder die zuvor erwähnte erste und zweite Komponente oder die zuvor erwähnte erste und dritte Komponente in einem Anfangsschritt zusammenzubringen, bevor die abschließend definierte Komponente eingebracht wird. Vorzugsweise werden die erste und dritte Komponente zusammengebracht, bevor die zweite Komponente eingebracht wird. Die Mengen der verwendeten ersten und zweiten Komponente bei der Herstellung dieses Katalysatorsystems sind wie oben beschrieben in Bezug auf die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung geeignet. Die Menge der neutralen Lewis-Base (Komponente 3) ist vorzugsweise derart, daß ein Verhältnis der neutralen Lewis-Base zu der ersten Komponente von 100:1 bis 1:1000, am meisten bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 1:20 zur Verfügung gestellt wird. Alle drei Komponenten des Katalysatorsystems können zum Beispiel als reine Materialien, als eine Suspension oder Lösung der Materialien in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel (zum Beispiel einem flüssigen Kohlenwasserstoff) oder, wenn zumindest eine der Komponenten flüchtig ist, durch Verwenden des Dampfes der Komponente zusammengebracht werden. Die Komponenten können bei einer beliebigen gewünschten Temperatur zusammengebracht werden. Ein Zusammenmischen der Komponenten bei Raumtemperatur ist im allgemeinen zufriedenstellend. Falls gewünscht, kann zur Erzielung einer besseren Mischung der Komponenten ein Erwärmen auf höhere Temperaturen, zum Beispiel bis auf 120 °C, durchgeführt werden. Es ist bevorzugt, das Zusammenbringen der drei Komponenten in einer inerten Atmosphäre (zum Beispiel trockenem Stickstoff) oder im Vakuum durchzuführen. Falls es gewünscht ist, den Katalysator auf einem Trägermaterial (siehe unten) zu verwenden, kann dies zum Beispiel erreicht werden, indem das Katalysatorsystem, das die drei Komponenten umfaßt, vorab gebildet wird und das Trägermaterial vorzugsweise mit einer Lösung davon imprägniert wird, oder durch Einbringen von einem oder mehreren der Komponenten gleichzeitig oder aufeinanderfolgend auf das Trägermaterial. Falls gewünscht, kann das Trägermaterial selbst die Eigenschaften einer neutralen Lewis-Base aufweisen und kann verwendet werden als oder anstelle von der zuvor erwähnten dritten Komponente. Ein Beispiel eines Trägermaterials mit Eigenschaften einer neutralen Lewis-Base ist Poly(aminostyrol) oder ein Copolymer von Styrol und Aminostyrol (d. h. Vinylanilin).

**[0029]** Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können, falls gewünscht, mehr als eine der definierten Übergangsmetallverbindungen umfassen. Der Katalysator kann zum Beispiel eine Mischung aus 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex oder eine Mischung aus 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub> und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> sein. Zusätzlich zu der einen oder den mehreren definierten Übergangsmetallverbindungen können die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung auch einen oder mehrere andere Typen an Übergangsmetallverbindungen oder Katalysatoren einschließen, zum Beispiel Übergangsmetallverbindungen des Typs, der

in herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen verwendet wird, Metallonen-basierte Katalysatoren oder durch Hitze aktivierte getragene Chromoxidkatalysatoren (z. B. Katalysatoren vom Phillips-Typ).

**[0030]** Der im Verfahrensschritt (a) der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator kann nichtgetragen oder getragen (absorbiert oder adsorbiert oder chemisch gebunden) auf einem geeigneten herkömmlichen Trägermaterial sein. Geeignete feste teilchenförmige Träger umfassen typischerweise polymere oder feuerbeständige Oxidmaterialien, die jeweils vorzugsweise porös sind, wie zum Beispiel Talk, anorganische Oxide, anorganische Chloride, zum Beispiel Magnesiumchlorid, und harzartige Trägermaterialien wie Polystyrol, Polyolefin oder andere polymere Verbindungen oder irgendein anderes organisches Trägermaterial und dergleichen, welches eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise größer als 10 µm aufweist. Die bevorzugten Trägermaterialien sind anorganische Oxidmaterialien, welche solche Metalle der Gruppen 2, 3, 4, 5, 13 oder 14 des Periodensystems der Elemente oder Metalloiddioxide einschließen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Katalysatorträgermaterialien Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Mischungen daraus. Andere anorganische Oxide, die entweder allein oder in Kombination mit dem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid verwendet werden können, sind Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid und dergleichen.

**[0031]** Es ist bevorzugt, daß das Trägermaterial eine Oberfläche im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 700 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 4,0 cm<sup>3</sup>/g und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 500 µm aufweist. Weiter bevorzugt liegt die Oberfläche im Bereich von ungefähr 50 bis ungefähr 500 m<sup>2</sup>/g, liegt das Porenvolumen im Bereich von ungefähr 0,5 bis ungefähr 3,5 cm<sup>3</sup>/g und liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von ungefähr 20 bis ungefähr 200 µm. Am meisten bevorzugt reicht die Oberfläche von ungefähr 100 bis ungefähr 400 m<sup>2</sup>/g, das Porenvolumen von ungefähr 0,8 bis ungefähr 3,0 cm<sup>3</sup>/g und die mittlere Teilchengröße von ungefähr 30 bis ungefähr 100 µm. Die Porengröße des Trägers der Erfindung weist typischerweise eine Porengröße im Bereich von 10 bis 1000 Å, vorzugsweise 50 bis ungefähr 500 Å und am meisten bevorzugt 75 bis ungefähr 350 Å auf. Die Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden wird auf dem Träger im allgemeinen mit einem Beladungsniveau von 100 bis 10 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger, weiter bevorzugt von 80 bis 20 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger und am meisten bevorzugt von 60 bis 40 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger abgeschieden. Während die Übergangsmetallverbindung mit voluminösem Liganden auf dem Träger bis zu dem Porenvolumen des Trägers mit einem beliebigen Niveau abgeschieden werden kann, sind Beladungsniveaus von weniger als 100 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger bevorzugt, wobei weniger als 80 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger weiter bevorzugt sind und weniger als 60 Mikromol an Übergangsmetallverbindung zu Gramm an festem Träger am meisten bevorzugt sind.

**[0032]** Eine Imprägnierung des Trägermaterials kann durchgeführt werden mittels herkömmlicher Techniken, zum Beispiel durch Bilden einer Lösung oder Suspension der Katalysatorkomponenten in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel oder Aufschlämmen des Trägermaterials damit. Das auf diese Weise mit Katalysator imprägnierte Trägermaterial kann dann zum Beispiel durch Filtration oder Verdampfungstechniken von dem Verdünnungsmittel getrennt werden. Falls gewünscht, können die Katalysatoren in situ in Gegenwart des Trägermaterials gebildet werden oder kann das Trägermaterial gleichzeitig oder nacheinander mit einer oder mehreren der Katalysatorkomponenten vorimprägniert oder vorvermischt werden. Eine Bildung des getragenen Katalysators kann zum Beispiel erreicht werden durch Behandeln der Übergangsmetallverbindungen der vorliegenden Erfindung mit Alumoxan in einem geeigneten inerten Verdünnungsmittel, zum Beispiel einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, Aufschlämmen eines teilchenförmigen Trägermaterials mit dem Produkt und Verdampfen des flüchtigen Verdünnungsmittels. Der hergestellte getragene Katalysator liegt vorzugsweise in der Form eines freifließenden Pulvers vor. Die Menge an verwendetem Trägermaterial kann in großem Maße variieren, zum Beispiel von 100 000 zu 1 Gramm pro Gramm an in der Übergangsmetallverbindung vorhandenem Metall.

**[0033]** Die Polymerisationsbedingungen, die im Schritt (a) des Verfahrens dieser Erfindung verwendet werden, können zum Beispiel entweder eine Lösungsphase, Aufschlämmungsphase oder Gasphase und entweder absatzweise, kontinuierlich oder halbkontinuierlich sein, mit Polymerisationstemperaturen im Bereich von -100 °C bis +300 °C. In dem Aufschlämmungsphasenverfahren und dem Gasphasenverfahren wird der Katalysator im allgemeinen in der Form eines teilchenförmigen Feststoffs zu der Polymerisationszone zugeführt. Dieser Feststoff kann zum Beispiel ein unverdünntes festes Katalysatorsystem sein, das aus dem in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Übergangsmetallkomplex mit voluminösem Liganden und einem Aktivator gebildet wird, oder kann der feste Komplex alleine sein. Im letzteren Fall kann der Aktivator zum Beispiel als eine Lösung getrennt von oder zusammen mit dem festen Komplex der Polymerisationszone zu-

geführt werden.

**[0034]** In dem Aufschlammungsphasenpolymerisationsverfahren werden die festen Teilchen des Katalysators oder getragenen Katalysators entweder als trockenes Pulver oder als eine Aufschlammung in dem Polymerisationsverdünnungsmittel einer Polymerisationszone zugeführt. Die Teilchen werden vorzugsweise als eine Suspension in dem Polymerisationsverdünnungsmittel einer Polymerisationszone zugeführt. Die Polymerisationszone kann zum Beispiel ein Autoklav oder ein ähnliches Reaktionsgefäß oder ein kontinuierlicher Schleifenreaktor sein, z. B. von dem Typ, der bei der Herstellung von Polyethylen durch das Phillips-Verfahren gut bekannt ist.

**[0035]** Verfahren zum Betrieb eines Gasphasenpolymerisationsverfahrens sind im Stand der Technik gut bekannt. Solche Verfahren beinhalten im allgemeinen ein Bewegen (z. B. durch Rühren, Vibration oder Fluidisieren) eines Katalysatorbetts oder eines Betts des Zielpolymers (d. h. eines Polymers mit denselben oder ähnlichen physikalischen Eigenschaften zu dem, welches in dem Polymerisationsverfahren hergestellt werden möchte), das einen Katalysator enthält, und dazu Zuführen eines Stroms an Monomer, zumindest teilweise in der Gasphase, unter Bedingungen, die derart sind, daß zumindest ein Teil des Monomers in Kontakt mit dem Katalysatorbett polymerisiert. Das Bett wird im allgemeinen durch Zugabe von Kühlgas (z. B. rückgeführtem gasförmigem Monomer) und/oder flüchtiger Flüssigkeit (z. B. einem flüchtigen inerten Kohlenwasserstoff oder einem gasförmigen Monomer, das zur Ausbildung einer Flüssigkeit kondensiert wurde) gekühlt. Das in dem Gasphasenverfahren hergestellte und daraus isolierte Polymer bildet direkt einen Feststoff in der Polymerisationszone und ist frei von Flüssigkeit oder im wesentlichen frei von Flüssigkeit. Wie dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet gut bekannt ist, ist die Menge an Flüssigkeit, falls irgendeiner Flüssigkeit ermöglicht wird, die Polymerisationszone eines Gasphasenpolymerisationsverfahrens zu erreichen, gering in Bezug auf die Menge an in der Polymerisationszone vorhandenem Polymer. Dies ist im Gegensatz zu "Lösungsphasen"-Verfahren, bei denen das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst gebildet wird, und zu "Aufschlammungsphasen"-Verfahren, bei denen das Polymer als eine Suspension in einem flüssigen Verdünnungsmittel gebildet wird.

**[0036]** Der Schritt (a) der vorliegenden Erfindung kann unter absatzweisen, halb-absatzweisen oder sogenannten "kontinuierlichen" Bedingungen durch Verfahren, die im Stand der Technik gut bekannt sind, betrieben werden. Das Polymerisationsverfahren des Schritts (a) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von 0 °C, am meisten bevorzugt oberhalb von 15 °C durchgeführt. Eine Anpassung der Polymerisation innerhalb dieser definierten Temperaturbereiche kann ein brauchbares Mittel zur Steuerung des mittleren Molekulargewichts des erzeugten Polymers zur Verfügung stellen.

**[0037]** Monomere, die für eine Verwendung als das Olefin geeignet sind, das der Reaktion im Schritt (a) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung unterzogen wird, sind alpha-Olefine, die (1) zumindest einen Wasserstoff am 2-Kohlenstoffatom aufweisen, (2) zumindest zwei Wasserstoffe am 3-Kohlenstoffatom aufweisen und (3) zumindest einen Wasserstoff am 4-Kohlenstoffatom aufweisen (wenn zumindest 4 Kohlenstoffatome im Olefin vorhanden sind). Somit umfassen geeignete alpha-Olefin-Monomere solche, die durch die Formel  $H_2C=CHR^{60}$  dargestellt werden, wobei  $R^{60}$  ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkylrest ist, der 1 bis 18 Kohlenstoffatome umfaßt, und wobei jegliche Verzweigung, die vorhanden ist, an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen vorhanden ist, die nicht näher als den 4-Kohlenstoffatomen zu der Doppelbindung liegen.  $R^{60}$  ist ein Alkyl, das vorzugsweise von 1 bis 19 Kohlenstoffatome und weiter bevorzugt von 2 bis 13 Atome enthält. Brauchbare alpha-Olefine umfassen daher Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen und Mischungen davon.

**[0038]** Der Schritt (a) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird so gesteuert, daß ein Polymer hergestellt wird mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von nicht mehr als 15 000 und typischerweise von 300 bis 15 000 und vorzugsweise von 400 bis 8000. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts für solche Polymere kann durch eine beliebige geeignete bekannte Technik bestimmt werden. Ein geeignetes Verfahren für eine derartige Bestimmung ist die Größenausschlußchromatographie (auch bekannt als Gelpermeationschromatographie, GPC), die zusätzlich Molekulargewichtsverteilungsinformationen zur Verfügung stellt (siehe W. W. Yau, J. J. Kirkland und D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979). Die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) der Polymere oder Copolymere, die im Schritt (a) hergestellt werden, beträgt typischerweise weniger als 5, vorzugsweise weniger als 4, weiter bevorzugt weniger als 3, z. B. zwischen 1,5 und 2,5.

**[0039]** Wenn ein Katalysator der Formel 2, 3 oder 4 verwendet wird, sind die im Schritt (a) dieser Erfindung

hergestellten Polymere ferner dadurch charakterisiert, daß bis zu ungefähr 50 % oder mehr der Polymerketten endständige Ungesättigkeiten vom Ethylenyliden-Typ besitzen. Eine kleinere Menge der Polymerketten kann endständige Vinyl-Ungesättigkeiten enthalten, das heißt,  $\text{POLY-CH=CH}_2$ , und ein Anteil der Polymere kann innere Monoungesättigkeiten, zum Beispiel  $\text{POLY-C(T}^1\text{)=CH(T}^2\text{)}$ , enthalten, wobei  $\text{T}^1$  und  $\text{T}^2$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe sind, die 1 bis 18, vorzugsweise bis 8 Kohlenstoffatome enthält, und POLY die Polymerkette darstellt. Die Polymerprodukte des Schritts (a) dieses erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen Ketten, die durch Wasserstoff gesättigt sein können, enthalten jedoch bevorzugt Polymerketten, bei denen zumindest 50, vorzugsweise mindestens 60 und am meisten bevorzugt mindestens 75 Prozent (z. B. 75–98 %) davon endständige Ethenyliden- (Vinyliden-) Ungesättigkeiten aufweisen. Der prozentuale Anteil an Polymerketten, die endständige Ethenyliden-Ungesättigkeiten aufweisen, kann mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopischer Analysen (FTIR), Titration, Protonen-(H)-NMR oder  $\text{C}^{13}$ -NMR bestimmt werden.

**[0040]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (a) unter Lösungsphasenbedingungen durchgeführt, unter Verwendung eines Katalysatorsystems, umfassend einen Katalysator der Formel 2, 3 oder 4, in welchem M ein Übergangsmetall der Gruppe IVb ist, typischerweise Titan, Zirconium oder Hafnium, und Aluminoxan als einen Aktivator mit dem Molverhältnis von Aluminoxan zu Metallocen von 150 oder größer, und werden  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -alpha-Olefine in einem Einsatzmaterial, das mehr als 1 Gewichtsprozent an zumindest einer flüchtigen Kohlenwasserstoffflüssigkeit enthält, jedoch im wesentlichen aus den  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -alpha-Olefinen besteht, polymerisiert, um ein im wesentlichen endständig ungesättigtes, viskoses, im wesentlichen 1-Olefin-haltiges Poly(1-olefin) oder Copoly(1-olefin) mit einem Gehalt an endständigem Vinyliden von mehr als 50 % zu bilden.

**[0041]** In dieser bevorzugten Ausführungsform ist das viskose Polymerprodukt dieser Erfindung im wesentlichen ein Poly(1-olefin) oder Copoly(1-olefin). Die Polymerketten der im Schritt (a) des Verfahrens dieser Erfindung hergestellten viskosen Polymere sind im wesentlichen endständig ungesättigt. Mit im wesentlichen endständig ungesättigt wird gemeint, daß vorzugsweise mehr als ungefähr 90 % der Polymerketten eine Ungesättigkeit enthalten, wobei weiter bevorzugt mehr als ungefähr 95 % der Polymerketten in dem Produktpolymer endständige Ungesättigkeiten enthalten.

**[0042]** Wenn ein Katalysator der Formel 5, 6, 7 oder 8 verwendet wird, sind die im Schritt (a) dieser Erfindung hergestellten Polymere ferner dadurch charakterisiert, infolge einer Entfernung von leichten (< C26), daß sie eine Viskosität zwischen 5 und 200 cSt, einen Viskositätsindex zwischen 110 und 230, einen Fließpunkt von weniger als  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und eine Noack-Flüchtigkeit bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zwischen 1 % und 20 % aufweisen.

**[0043]** Wenn ein Katalysator der Formel 9, 10, 11 oder 12 verwendet wird, sind die im Schritt (a) dieser Erfindung hergestellten Polymere ferner dadurch charakterisiert, infolge einer Entfernung von leichten (< C26), daß sie eine Viskosität zwischen 5 und 230 cST, einen Viskositätsindex zwischen 110 und 200, einen Fließpunkt von weniger als  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und eine Noack-Flüchtigkeit bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zwischen 1 % und 20 % aufweisen.

**[0044]** Im allgemeinen sind die im Schritt (a) hergestellten Produkte Mischungen, deren Komponenten und deren relative Mengen abhängig sind von dem speziellen alpha-Olefin-Reaktanten, dem verwendeten Katalysator und den verwendeten Reaktionsbedingungen. Typischerweise sind die Produkte ungesättigt und weisen Viskositäten im Bereich von ungefähr 2 bis ungefähr 100 cST bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Zumindest ein Teil der Produktmischung besitzt im allgemeinen die gewünschten Eigenschaften, zum Beispiel Viskosität, für eine spezielle Anwendung. Die Komponenten in einem derartigen Anteil werden für gewöhnlich hydriert, um deren Oxidationsbeständigkeit zu verbessern, und sind für ihre ausgezeichneten Eigenschaften einer langen Lebensdauer, geringen Flüchtigkeit, geringem Fließpunkt und hohen Viskositätsindizes bekannt, welche diese zu einem vorzüglichen Grundmaterial für Gleitmittel und hydraulische Fluide nach dem Stand der Technik machen.

**[0045]** Solche Produktmischungen umfassen jedoch für gewöhnlich wesentliche Mengen an nichtumgesetzter Olefinzufuhr ebenso wie Produktkomponenten, die nicht die gewünschten Eigenschaften aufweisen, oder umfassen nicht die relativen Mengen eines jeden Viskositätsprodukts, welche den Anforderungen des Markts entsprechen. Somit wird Schritt (a) oft unter Bedingungen durchgeführt, die notwendig sind, um eine Produktmischung herzustellen, die einen unerwünschten Überschuß oder eine unpassende Menge eines Produkts enthält, um die gewünschte Menge eines anderen Produkts zu erhalten.

**[0046]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung löst dieses Problem durch Fraktionieren der im Schritt (a) hergestellten Produktmischung, um eine oder mehrere Fraktionen abzutrennen und rückzuführen, welche die Komponenten mit den gewünschten Eigenschaften enthält, und Abtrennen von einer oder mehreren anderen Fraktionen der Produktmischung für ein zusätzliches Verarbeiten im Schritt (b) des Verfahrens dieser Erfindung. Alternativ dazu kann das gesamte Produkt aus Schritt (a) im Schritt (b) oligomerisiert werden.

**[0047]** Die Fraktion(en), die für eine zusätzliche Verarbeitung ausgewählt wird/werden, wird/werden dann Oligomerisierungsbedingungen in Kontakt mit einem Oligomerisierungskatalysator im Schritt (b) unterzogen, derart, daß eine Produktmischung, die zumindest ein Produkt mit gewünschten Eigenschaften enthält, und in einer gewünschten Menge, die nicht im Schritt (a) hergestellt wird, erhalten wird. Somit ermöglicht der Schritt (b), daß die Zufuhr zum Schritt (a) mit einer größeren Effizienz umgewandelt wird zu gewünschten Mengen an Produkten mit gewünschten Eigenschaften. Somit erlaubt das Verfahren der vorliegenden Erfindung eine verbesserte Steuerung der Nachspeisung der Zufuhr und erlaubt die Herstellung eines breiten Bereichs an auf den Abnehmer spezifizierten oligomeren Ölprodukten.

**[0048]** Als der Oligomerisierungskatalysators des Schritts (b) kann irgendein geeigneter Oligomerisierungskatalysator, der im Stand der Technik bekannt ist, verwendet werden, insbesondere ein saures Oligomerisierungskatalysatorsystem und insbesondere Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ wie Säurehalogenide (Lewis-Säure) oder Protonensäurekatalysatoren (Brönsted-Säure-Katalysatoren). Beispiele solcher Oligomerisierungskatalysatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ , Schwefelsäure, wasserfreien HF, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Perchlorsäure, Fluorsulfonsäure, aromatische Schwefelsäuren und dergleichen. Solche Katalysatoren können in Kombination und mit Promotoren verwendet werden wie Wasser, Alkoholen, Halogenwasserstoffen, Alkylhalogeniden und dergleichen. Ein bevorzugtes Katalysatorsystem für das Oligomerisierungsverfahren des Schritts (b) ist das  $\text{BF}_3$ -Promotor-Katalysatorsystem. Geeignete Promotoren sind polare Verbindungen und vorzugsweise Alkohole, die ungefähr 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Octanol und dergleichen. Andere geeignete Promotoren umfassen zum Beispiel Wasser, Phosphorsäure, Fettsäuren (z. B. Valeriansäure), Aldehyde, Säureanhydride, Ketone, organische Ester, Ether, mehrwertige Alkohole, Phenole, Etheralkohole und dergleichen. Die Ether, Ester, Säureanhydride, Ketone und Aldehyde stellen gute Promotoreigenschaften zur Verfügung, wenn sie mit anderen Promotoren kombiniert werden, die ein aktives Proton aufweisen, z. B. Wasser oder Alkohole.

**[0049]** Es werden Mengen an Promotoren verwendet, die wirksam sind, um gute Umwandlungen in einer vernünftigen Zeit zur Verfügung zu stellen. Im allgemeinen können Mengen von 0,01 Gewichtsprozent oder mehr, basierend auf den Gesamtmengen an Olefinreaktanten, verwendet werden. Mengen von mehr als 1,0 Gewichtsprozent können verwendet werden, sind aber für gewöhnlich nicht notwendig. Bevorzugte Mengen reichen von ungefähr 0,025 bis 0,5 Gewichtsprozent der Gesamtmenge an Olefinreaktanten. Es werden Mengen an  $\text{BF}_3$  verwendet, um Molverhältnisse von  $\text{BF}_3$  zu Promotor von ungefähr 0,1 bis 10:1 und vorzugsweise größer als ungefähr 1:1 zur Verfügung zu stellen. Zum Beispiel werden Mengen an  $\text{BF}_3$  von ungefähr 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent der Gesamtmenge an Olefinreaktanten verwendet.

**[0050]** Die Menge an verwendetem Katalysator kann auf einem Minimum gehalten werden durch Einperlen von  $\text{BF}_3$  in eine bewegte Mischung des Olefinreaktanten, nur bis eine "beobachtbare" Bedingung erfüllt ist, d. h. eine Temperaturerhöhung von 2–4 °C. Da die Vinylidenolefine reaktiver als Vinylolefine sind, ist weniger  $\text{BF}_3$ -Katalysator notwendig im Vergleich mit dem Vinylolefin-Oligomerisierungsverfahren, das normalerweise zur Herstellung von PAO's verwendet wird.

**[0051]** Der hohe Grad an Ungesättigtheiten vom Vinyliden-Typ des Produkts aus Schritt (a), wenn Katalysatoren der Formel 2, 3 oder 4 verwendet werden, macht das Produkt in dem Oligomerisierungsschritt (b) sehr reaktiv. Da darüber hinaus entweder die Gesamtmenge an Produkt des Schritts (a) oder eine oder mehrere vorausgewählte Fraktionen davon im Schritt (b) oligomerisiert werden können, ist es möglich, in dem Verfahren dieser Erfindung das Einsatzmaterial des Schritts (b) so maßzuschneidern, daß die gewünschten relativen Mengen eines jeden gewünschten Viskositätsprodukts erzeugt werden, ohne einen Überschuß eines Produkts zu erzeugen, um die gewünschte Menge eines anderen Produkts, das gewünscht ist, zu erhalten.

**[0052]** Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens dieser Erfindung ist das Co-Oligomerisieren im Schritt (b) einer vorausgewählten Fraktion des Produkts aus Schritt (a) mit zumindest einem Vinylolefin, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Dies ermöglicht eine Umwandlung einer Fraktion des Produkts aus Schritt (a), welches nicht brauchbar sein kann, zum Beispiel der Dimerfraktion zu einer höheren Fraktion, zum Beispiel einer Trimerfraktion, welche brauchbar ist. Die Zugabe eines Vinylolefins, das verschieden ist von dem in Schritt (a) verwendeten, zu der Zufuhr zum Schritt (b) ermöglicht eine weitere Steuerung des Nachmischens der Zufuhr zum Schritt (b) und einen noch weiteren Bereich an herzustellenden kundenspezifischen oligomeren Ölen. Es ermöglicht auch die Herstellung einer oligomeren Fraktion, die nicht auf einfache Weise aus anderen Mitteln hergestellt werden könnte, zum Beispiel Co-Oligomerisieren des  $\text{C}_{20}$ -Polymers aus Schritt (a) mit  $\text{C}_{12}$ -Vinylolefin im Schritt (b) zur Ausbildung von hauptsächlich einem  $\text{C}_{32}$ -Produkt. Die Identität des verwendeten Vinylolefins und die relativen Mengen an Vinylolefin und zuvor erwähnter Fraktion der Produktmischung aus Schritt (a)

im Schritt (b) kann zur Steuerung der Menge an im Schritt (b) erzeugten Produkten variiert werden.

**[0053]** Geeignete Vinylolefine für eine Verwendung als zusätzliche Verbindungen, die zu der Zufuhr zum Schritt (b) in dem Verfahren verwendet werden können, enthalten von 4 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome und vorzugsweise ungefähr 6 bis 20 Kohlenstoffatome, einschließlich deren Mischungen. Nichteinschränkende Beispiele umfassen 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen und dergleichen. Es können reine Vinylolefine oder eine Mischung von Vinylolefinen und Vinyliden- und/oder inneren Olefinen verwendet werden. Für gewöhnlich enthält die Zufuhr mindestens ungefähr 85 Gewichtsprozent an Vinylolefin. Darüber hinaus kann Schritt (b) so durchgeführt werden, daß lediglich eine Fraktion des Vinylolefins mit der vorausgewählten Polymerfraktion aus Schritt (a) reagiert.

**[0054]** Durch Variieren der Auswahl der Fraktion des Produkts aus Schritt (a), das in der Zufuhr zum Schritt (b) verwendet wird, und des im Schritt (b) zugegebenen Vinylolefins können kundenspezifische oligomere Ölprodukte hergestellt werden. Zum Beispiel kann die Viskosität eines solchen Produkts variiert werden durch Ändern der Menge und des Typs an Vinylolefin, das zu der Reaktionsmischung für den zweiten Schritt gegeben wird. Ein Bereich an molaren Verhältnissen einer zuvor erwähnten vorausgewählten Fraktion des Produkts aus Schritt (a) zu dem zugegebenen Vinylolefin kann variiert werden, jedoch wird für gewöhnlich zumindest eine äquivalente molare Menge an Vinylolefin zu der zuvor erwähnten vorausgewählten Fraktion des Produkts aus Schritt (a) verwendet, um die zuvor erwähnte vorausgewählte Fraktion des Produkts aus Schritt (a) zu verbrauchen. Die Produktöle weisen Viskositäten von ungefähr 1 bis 20 cSt bei 100 °C auf. Für die Zufuhr zu Schritt (b) werden vorzugsweise Molverhältnisse von ungefähr 10:1 bis 1:1,5 und am typischsten ungefähr 1,3:1 des zugegebenen Vinylolefins zu der zuvor erwähnten vorausgewählten Fraktion des Produkts aus Schritt (a) verwendet. Das Vinylolefin wird typischerweise zu einem Zeitpunkt zugegeben, bei dem zumindest ungefähr 30 Gewichtsprozent der zuvor erwähnten vorausgewählten Fraktion des Produkts aus Schritt (a) im Schritt (b) oligomerisiert wurden.

**[0055]** Der Schritt (b) kann bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Mäßig erhöhte Drücke, z. B. bis 50 Pound pro Quadratinch, können verwendet werden und können wünschenswert sein, um die Reaktionszeit zu minimieren, sind jedoch aufgrund der hohen Reaktivität des Vinylidenolefins nicht notwendig. Reaktionszeiten und -temperaturen im Schritt (b) werden so gewählt, daß auf effiziente Weise gute Umwandlungen des gewünschten Produkts erhalten werden. Im allgemeinen werden Temperaturen von ungefähr 0 °C bis 70 °C bei Gesamtreaktionszeiten von ungefähr 1/2 bis 5 Stunden verwendet.

**[0056]** Die Produkte aus Schritt (b) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung haben die vorausgewählten gewünschten Eigenschaften, insbesondere Viskosität. Typischerweise sind die Produkte des Schritts (b) in der Folge einer Entfernung von nichtumgesetztem Monomer und Dimer dadurch charakterisiert, daß sie eine Viskosität zwischen 3 und 100 cSt, einen Viskositätsindex zwischen 110 und 180, einen Fließpunkt von weniger als -30 °C und eine Noack-Flüchtigkeit bei 250 °C zwischen 2 % und 25 % aufweisen.

**[0057]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung bestimmter spezifischer Ausführungsformen der hierin offenbarten Erfindung. Diese Beispiele dienen lediglich dem Zweck der Veranschaulichung und sollten nicht als einschränkend im Hinblick auf den Umfang der hierin offenbarten neuen Erfindung angesehen werden, da viele alternative Modifikationen und Variationen existieren, die dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet offensichtlich erscheinen und die innerhalb des Umfangs und des Geists der offenbarten Erfindung fallen.

## BEISPIELE

**[0058]** Alle Manipulationen mit den Metallocenen und anderen organometallischen Verbindungen wurden in einer Handschuhbox unter Stickstoff durchgeführt. Die Bestimmung der Menge an endständigem Vinyliden in einer flüssigen Probe wurde unter Verwendung von NMR durch Integration der Peakfläche in den olefinischen Bereichen durchgeführt. Die Molekulargewichte wurden unter Verwendung einer Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Alle viskosimetrischen Eigenschaften wurden unter Verwendung geeigneter ASTM-Verfahren gemessen.

**[0059]** Die ersten drei Beispiele veranschaulichen die Polymerisationen im Schritt (a) von 1-Decen, katalysiert mittels Zirconocendichlorid mit einem Methylaluminoxan-Aktivator bei drei verschiedenen Temperaturen. Beispiel 4 unterscheidet sich darin, daß statt dessen Zirconocendimethyl mit einem Borat-Aktivator im Schritt (a) verwendet wird.

## BEISPIEL 1

**[0060]** Ein 2-Liter-Parr-Reaktor unter Stickstoff wurde mit 1096 g an trockenem 1-Decen befüllt und unter Rühren auf 65 °C gebracht. Der Katalysator wurde hergestellt durch Vorvermischen während 10 Minuten einer Lösung von 37,0 mg an Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid in 20 ml an Toluol mit 38,9 ml einer Lösung von Methylaluminoxan (MAO) in Toluol (10 Gew.-% in Toluol, d = 0,860 g/ml, 5,08 Gew.-% Al). Die Katalysatorlösung wurde unter Verwendung eines Injektionsgefäßes in den Parr-Reaktor injiziert. Die Reaktion wurde während 3 Stunden bei einer Temperatur (65 °C) gerührt und dann durch Gießen des Inhalts in ein Quenchegefäß, das 200 ml an 2N NaOH enthielt, gequencht, und die organische Schicht wurde gewaschen. Die organische Schicht wurde anschließend mit destilliertem Wasser (2 × 200 ml) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Entfernen von nichtumgesetztem Decen unter reduziertem Druck resultierte in einer Isolierung von 948,5 g an klarem Fluid. Ferner resultierte eine Destillation dieses Fluids unter reduziertem Druck in einer Isolierung von 294,1 g (31,0 %) des dimeren C20-Fluids mit mehr als 80 % an Vinyliden mittels NMR. Sobald das Dimer entfernt war, wurde die Bodenfraktion unter einem Set an Standardhydrierungsbedingungen hydriert (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:

KV @ 100 °C, cSt	9,50
KV @ 40 °C, cSt	54,1
KV @ -40 °C, cSt	14825
Viskositätsindex (VI)	161
Fließpunkt, C	-56
Noack @ 250, % Verlust	6,7

## BEISPIEL 2

**[0061]** Dieses Experiment wurde auf eine Weise durchgeführt, die identisch zu Beispiel 1 ist, mit der Ausnahme, daß die Polymerisationstemperatur 75 °C betrug. Nach dem Quenchen und Waschen resultierte die Entfernung von nichtumgesetztem Decen unter reduziertem Druck in einer Isolierung von 941,8 g an klarem Fluid. Eine weitere Destillation dieses Fluids unter reduziertem Druck resultierte in einer Isolierung von 369,4 g (39,2 %) des dimeren C20-Fluids mit mehr als 80 % an Vinyliden mittels NMR. Sobald das Dimer entfernt war, wurde die Bodenfraktion unter einem Set an Standardhydrierungsbedingungen hydriert (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften zu erzeugen:

KV @ 100 °C, cSt	7,0
KV @ 40 °C, cSt	36,2
KV @ -40 °C, cSt	8036
Viskositätsindex (VI)	155
Fließpunkt, C	-62
Noack @ 250, % Verlust	8,6

## BEISPIEL 3

**[0062]** Dieses Experiment wurde auf eine Weise durchgeführt, die identisch zu Beispiel 1 ist, mit der Ausnahme, daß die Polymerisationstemperatur 100 °C betrug. Nach dem Quenchen und Waschen resultierte die Entfernung von nichtumgesetztem Decen unter reduziertem Druck in einer Isolierung von 908,6 g an klarem Fluid. Eine weitere Destillation dieses Fluids unter reduziertem Druck resultierte in einer Isolierung von 475,8 g (52,4 %) des dimeren C20-Fluids mit mehr als 80 % an Vinyliden mittels NMR. Sobald das Dimer entfernt war, wurde die Bodenfraktion unter einem Set an Standardhydrierungsbedingungen hydriert (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften zu erzeugen:

KV @ 100 °C, cSt	5,5
KV @ 40 °C, cSt	26,5
KV @ -40 °C, cSt	4822
Viskositätsindex (VI)	152
Fließpunkt, C	-69
Noack @ 250, % Verlust	9,1

## BEISPIEL 4

**[0063]** Ein 2-Liter-Parr-Reaktor unter Stickstoff wurde mit 882 g an trockenem 1-Decen befüllt und unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Der Katalysator wurde hergestellt durch Vorvermischen während 10 Minuten einer Lösung von 3,5 mg an Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl in 20 ml an Toluol mit 11,1 mg einer Lösung von N,N-Dimethylanaliniumtetra(perfluorphenyl)borat in 50 ml an Toluol und 0,20 ml an Triisobutylaluminium. Die Katalysatorlösung wurde unter Verwendung eines Injektionsgefäßes in den Parr-Reaktor injiziert. Die Reaktion wurde während 3 Stunden bei einer Temperatur (100 °C) gerührt und dann durch Gießen des Inhalts in ein Quenchgefäß, das 200 ml an 2N NaOH enthielt, gequenchet, und die organische Schicht wurde gewaschen. Die organische Schicht wurde anschließend mit destilliertem Wasser (2 × 200 ml) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Eine Entfernung von nichtumgesetztem Decen unter reduziertem Druck resultierte in einer Isolierung von 197,2 g eines klaren Fluids. Eine weitere Destillation dieses Fluids unter reduziertem Druck resultierte in einer Isolierung von 49,2 g (24,9 %) des dimeren C<sub>20</sub>-Fluids mit ungefähr 60 % an Vinyliden mittels NMR. Sobald das Dimer entfernt war, wurde die Bodenfraktion unter einem Set an Standardhydrierungsbedingungen hydriert (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften zu erzeugen:

KV @ 100 °C, cSt	11,4
KV @ 40 °C, cSt	68,6
KV @ -40 °C, cSt	24210
Viskositätsindex (VI)	160
Fließpunkt, C	-57
Noack @ 250, % Verlust	5,5

**[0064]** Die folgende Tabelle zeigt % an C<sub>20</sub> (Decendimer), isoliert aus den Beispielen 1–4. Die NMR-Analysen zeigen mehr als 80 % an Vinylidenolefin für die Beispiele 1–3 an, Beispiel 4 zeigt einen Vinylidenolefingehalt von ungefähr 60 %.

	% C <sub>20</sub> -Dimer
Beispiel 1	31,0
Beispiel 2	39,2
Beispiel 3	52,4
Beispiel 4	24,9

**[0065]** In Beispiel 5 wird die Dimerfraktion (C<sub>20</sub>) aus dem Produkt aus Schritt (a) in den Beispielen 1–3 im Schritt (b) mit 1-Decen umgesetzt, um ein brauchbareres Produkt zu bilden, hauptsächlich Trimer (C<sub>30</sub>) und Tetramer (C<sub>40</sub>). Beispiel 6 belegt, daß das Produkt aus Schritt (b) unbeeinflusst bleibt, wenn die Dimerfraktion des Produkts aus Schritt (a) unter Verwendung eines Borat-Aktivators oder eines MAO-Aktivators hergestellt wird.

## BEISPIEL 5

**[0066]** Ein 1-Gallonen-Parr-Reaktor wurde mit 643,0 g des C20-Dimerfluids, das aus den Beispielen 1–3 isoliert wurde, 357,0 g an 1-Decen, 2,0 g an 1-Butanol befüllt und wurde unter Rühren auf 50 °C gebracht. Es wurde Bortrifluorid eingebracht, und er wurde langsam auf einen statischen Druck von 20 psi gebracht. Die Reaktionsmischung wurde während 90 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 500 g an 8 % NaOH gequench und mit destilliertem Wasser gewaschen. Eine Entfernung von nichtumgesetzten und flüchtigen Fluiden unter reduziertem Druck (200 °C, 0,05 mmHg) führte zu einer Isolierung von 804,7 g eines klaren Fluids, welches unter einem Set von Standardhydrierungsbedingungen hydriert wurde (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:

KV @ 100 °C, cSt	4,3
KV @ 40 °C, cSt	19,4
KV @ -40 °C, cSt	2942
Viskositätsindex (VI)	134
Fließpunkt, C	< -66
Noack @ 250, % Verlust	10,3

## BEISPIEL 6

**[0067]** Ein 1-Gallonen-Parr-Reaktor wurde mit 536,0 g des C20-Dimerfluids, das aus den Durchläufen isoliert wurde, die identisch zu Beispiel 4 sind (Metalloccen/Borat-Katalysatorsystem), 356,0 g an 1-Decen, 1,0 g an 1-Propanol befüllt und wurde unter Rühren auf 35 °C gebracht. Es wurde Bortrifluorid eingebracht, und er wurde langsam auf einen statischen Druck von 20 psi gebracht. Die Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden gerührt. Auf eine zu Beispiel 5 identische Weise wurde ein Produkt isoliert, was zu einer Isolierung von 700,9 g eines klaren Fluids vor einer Hydrierung führte. Eine gaschromatographische Analyse dieser Produktmischung war nahezu identisch mit dem Produkt, das isoliert wurde, wenn das C20-Dimerfluid dieses Experiments ersetzt wurde mit einem C20-Fluid der Beispiele 1–3. Dies zeigt an, daß Fluide mit denselben physikalischen Eigenschaften erhalten werden für dimere Produkte, die aus einem Metalloccen/MAO-Katalysatorsystem (Beispiele 1–3) und einem Metalloccen/Borat-Katalysatorsystem (Beispiel 4) stammen.

**[0068]** Beispiel 7 veranschaulicht die Umsetzung der Dimer (C20)-Fraktion des Produkts aus Schritt (a) mit 1-Dodecen, um ein Produkt des Schritts (b) herzustellen, hauptsächlich C32, welches nicht auf einfache Weise in einer hohen Ausbeute durch irgendein einstufiges Verfahren hergestellt werden konnte. Beispiel 9 unterscheidet sich von Beispiel 7 darin, daß im Schritt (b) Tetradecen verwendet wird, wiederum zur Herstellung eines Produkts, hauptsächlich C34, welches ebenfalls nicht auf einfache Weise in hoher Ausbeute in irgendeinem einstufigen Verfahren hergestellt werden konnte.

**[0069]** Beispiel 8 veranschaulicht die Polymerisation von 1-Decen im Schritt (a), gefolgt von der Entfernung von nichtumgesetztem 1-Decen, und die nachfolgende Umsetzung des gesamten verbleibenden Produkts aus Schritt (a) mit 1-Dodecen im Schritt (b). Somit kann der Dimeranteil des Produkts aus Schritt (a) im Schritt (b) zu brauchbareren höheren Oligomeren umgewandelt werden, mit oder ohne daß er zuerst von dem Rest des Produkts aus Schritt (a) entfernt wird.

## BEISPIEL 7

**[0070]** Ein 1-Gallonen-Parr-Reaktor wurde mit 651,2 g des C20-Dimerfluids, das aus den Beispielen 1–3 isoliert wurde, 400,1 g an 1-Dodecen, 1,0 g an 1-Propanol befüllt und wurde unter Rühren auf 45 °C gebracht. Es wurde Bortrifluorid eingebracht, und er wurde langsam auf einen statischen Druck von 20 psi gebracht. Die Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 500 g an 8 % NaOH gequench und mit destilliertem Wasser gewaschen. Eine Entfernung von nichtumgesetzten und flüchtigen Fluiden unter reduziertem Druck (230 °C, 0,05 mmHg) führte zu einer Isolierung von 870,2 g eines klaren Fluids, welches unter einem Set von Standardhydrierungsbedingungen hydriert wurde (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:

KV @ 100 °C, cSt	4,7
KV @ 40 °C, cSt	21,8
KV @ -40 °C, cSt	3870
Viskositätsindex (VI)	141
Fließpunkt, C	<-63
Noack @ 250, % Verlust	7,1

## BEISPIEL 8

**[0071]** Zuerst wurde ein 2-Liter-Parr-Reaktor unter Stickstoff mit 1094 g an trockenem 1-Decen befüllt und unter Rühren auf 100 °C gebracht. Der Katalysator wurde hergestellt durch Vorvermischen während 10 Minuten einer Lösung von 37,0 mg an Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid in 20 ml an Toluol mit 38,9 ml einer Lösung von Methylaluminoxan (MAO) in Toluol (10 Gew.-% in Toluol,  $d = 0,860 \text{ g/ml}$ , 5,08 Gew.-% Al). Die Katalysatorlösung wurde unter Verwendung eines Injektionsgefäßes in den Parr-Reaktor injiziert. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur (100 °C) während 3 Stunden gerührt und dann durch Gießen des Inhalts in ein Quenchgefäß, das 200 ml an 2N NaOH enthielt, gequenchet, und die organische Schicht wurde gewaschen. Die organische Schicht wurde anschließend mit destilliertem Wasser ( $2 \times 200 \text{ ml}$ ) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Eine Entfernung von nichtumgesetztem Decen unter reduziertem Druck führte zu einer Isolierung von 908,6 g eines klaren Fluids. In einem anschließenden Schritt wurde ein 1-Gallonen-Parr-Reaktor mit 710,0 g des oben isolierten Fluids, 357,0 g an 1-Doecen, 3,0 g an 1-Butanol befüllt und unter Rühren auf 50 °C gebracht. Es wurde Bortrifluorid eingebracht, und er wurde langsam auf einen statischen Druck von 20 psi gebracht. Die Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 500 g an 8 % NaOH gequenchet und mit destilliertem Wasser gewaschen. Eine Entfernung von nichtumgesetzten und flüchtigen Fluiden unter reduziertem Druck (220 °C, 0,05 mmHg) führte zu einer Isolierung von 844,2 g eines klaren Fluids, welches unter einem Set von Standardhydrierungsbedingungen hydriert wurde (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:

KV @ 100 °C, cSt	5,5
KV @ 40 °C, cSt	27,1
KV @ -40 °C, cSt	5184
Viskositätsindex (VI)	147
Fließpunkt, C	-60
Noack @ 250, % Verlust	7,1

## BEISPIEL 9

**[0072]** Ein 1-Gallonen-Parr-Reaktor wurde mit 650,0 g des C20-Dimerfluids, das aus den Beispielen 1–3 isoliert wurde, 350,0 g an 1-Tetradecen, 1,0 g an 1-Propanol befüllt und unter Rühren auf 40 °C gebracht. Es wurde Bortrifluorid eingebracht, und er wurde langsam auf einen statischen Druck von 20 psi gebracht. Die Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 500 g an 8 % NaOH gequenchet und mit destilliertem Wasser gewaschen. Eine Entfernung von nichtumgesetzten und flüchtigen Fluiden unter reduziertem Druck (248 °C, 0,05 mmHg) führte zu einer Isolierung von 846,7 g eines klaren Fluids, welches unter einem Set von Standardhydrierungsbedingungen hydriert wurde (bei 170 °C, 400 psi Wasserstoff, unter Verwendung von Ni auf Kieselgur-Katalysator), um eine synthetische Rohmischung mit hohem Viskositätsindex (VI) mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:

KV @ 100 °C, cSt	5,2
KV @ 40 °C, cSt	24,9
KV @ -40 °C, cSt	4920
Viskositätsindex (VI)	147
Fließpunkt, C	-51
Noack @ 250, % Verlust	4,8

## BEISPIEL 10

**[0073]** Ein typisches Polymerisationsbeispiel, das einen aus den Formeln 5–12 ausgewählten Katalysator verwendet, wird wie folgt durchgeführt: Eine Lösung von 100 mg (0,068 mmol) des Pd- $\alpha$ -Diiminkomplexes  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_32,6-(iPr)_2Pd(CH_2)_3C(O)OMe]-B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  in 150 ml an Chlorbenzol wird unter Stickstoff in einen 2-Liter-Parr-Reaktor übertragen. Der Reaktor wird auf 65 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur mittels eines mechanischen Rührers gerührt. Der Reaktor wird mit Ethylen auf 100 kPa unter Druck gesetzt und die Polymerisation während 10 Stunden fortgeführt. Die Reaktion wird von dem Ethylen durch Entlüften entspannt, und die Reaktion wird nach 10 Stunden auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 gequencht und das Produkt isoliert. Es ist möglich, ein Produkt herzustellen, das hinsichtlich der Viskosität von 2 bis mehr als 500 cSt variiert, durch Verändern des Katalysators, der Polymerisationstemperatur, des Ethylen drucks oder einer Kombination daraus.

## BEISPIEL 11

**[0074]** Ein weiteres typisches Polymerisationsbeispiel, das einen aus den Formeln 5–12 ausgewählten Katalysator verwendet, wird wie folgt durchgeführt: Eine Lösung von 100 mg (0,069 mmol) des Pd- $\alpha$ -Diiminkomplexes  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(H)-C(H)=NC_6H_32,6-(iPr)_2Pd(CH_2)_3C(O)OMe]-B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  in 150 ml an Chlorbenzol wird unter Stickstoff in einen 2-Liter-Parr-Reaktor übertragen. Der Reaktor wird auf 65 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur mittels eines mechanischen Rührers gerührt. Der Reaktor wird mit Ethylen auf 100 kPa unter Druck gesetzt und die Polymerisation während 10 Stunden fortgeführt. Die Reaktion wird von dem Ethylen durch Entlüften entspannt, und die Reaktion wird nach 10 Stunden auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 gequencht und das Produkt isoliert. Es ist möglich, ein Produkt herzustellen, das hinsichtlich der Viskosität von 2 bis mehr als 500 cSt variiert, durch Verändern des Katalysators, der Polymerisationstemperatur, des Ethylen drucks oder einer Kombination daraus.

## BEISPIEL 12

**[0075]** Ein weiteres typisches Polymerisationsbeispiel, das einen aus den Formeln 5–12 ausgewählten Katalysator verwendet, wird wie folgt durchgeführt: Eine Lösung von 100 mg (0,068 mmol) des Pd- $\alpha$ -Diiminkomplexes  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_32,6-(iPr)_2Pd(Me)(OEt_2)]-B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  in 150 ml an Chlorbenzol wird unter Stickstoff in einen 2-Liter-Parr-Reaktor übertragen. Der Reaktor wird auf 65 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur mittels eines mechanischen Rührers gerührt. Der Reaktor wird mit Ethylen auf 100 kPa unter Druck gesetzt und die Polymerisation während 10 Stunden fortgeführt. Die Reaktion wird von dem Ethylen durch Entlüften entspannt, und die Reaktion wird nach 10 Stunden auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 gequencht und das Produkt isoliert. Es ist möglich, ein Produkt herzustellen, das hinsichtlich der Viskosität von 2 bis mehr als 500 cSt variiert, durch Verändern des Katalysators, der Polymerisationstemperatur, des Ethylen drucks oder einer Kombination daraus.

## BEISPIEL 13

**[0076]** Ein weiteres typisches Polymerisationsbeispiel, das einen aus den Formeln 5–12 ausgewählten Katalysator verwendet, wird wie folgt durchgeführt: Eine Lösung von 100 mg (0,071 mmol) des Ni- $\alpha$ -Diiminkomplexes  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_32,6-(iPr)_2Ni(Me)(OEt_2)]-B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  in 150 ml an Chlorbenzol wird unter Stickstoff in einen 2-Liter-Parr-Reaktor übertragen. Der Reaktor wird auf 65 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur mittels eines mechanischen Rührers gerührt. Der Reaktor wird mit Ethylen auf 100 kPa unter Druck gesetzt und die Polymerisation während 10 Stunden fortgeführt. Die Reaktion wird von dem Ethylen durch Entlüften entspannt, und die Reaktion wird nach 10 Stunden auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 gequencht und das Produkt isoliert. Es ist möglich, ein Produkt herzustellen, das hinsichtlich der Visko-

sität von 2 bis mehr als 500 cSt variiert, durch Verändern des Katalysators, der Polymerisationstemperatur, des Ethylendrucks oder einer Kombination daraus.

#### BEISPIEL 14

**[0077]** Ein weiteres typisches Polymerisationsbeispiel, das einen aus den Formeln 5–12 ausgewählten Katalysator verwendet, wird wie folgt durchgeführt: Eine Lösung von 100 mg (0,072 mmol) des Ni- $\alpha$ -Diiminkomplexes  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(H)-C(H)=NC_6H_32,6-(iPr)_2Ni(Me)(OEt_2)]B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  in 150 ml an Chlorbenzol wird unter Stickstoff in einen 2-Liter-Parr-Reaktor übertragen. Der Reaktor wird auf 65 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur mittels eines mechanischen Rührers gerührt. Der Reaktor wird mit Ethylen auf 100 kPa unter Druck gesetzt und die Polymerisation während 10 Stunden fortgeführt.

**[0078]** Die Reaktion wird von dem Ethylen durch Entlüften entspannt, und die Reaktion wird nach 10 Stunden auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 gequenchet und das Produkt isoliert. Es ist möglich, ein Produkt herzustellen, das hinsichtlich der Viskosität von 2 bis mehr als 500 cSt variiert, durch Verändern des Katalysators, der Polymerisationstemperatur, des Ethylendrucks oder einer Kombination daraus.

**[0079]** Aus der obigen Beschreibung wird offensichtlich, daß die Aufgaben der vorliegenden Erfindung erreicht wurden. Während lediglich bestimmte Ausführungsformen aufgezeigt wurden, werden alternative Ausführungsformen und verschiedene Variationen dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet anhand der obigen Beschreibung offensichtlich erscheinen. Diese und andere Alternativen sind beabsichtigte Äquivalente und liegen innerhalb des Umfangs und Geistes der vorliegenden Erfindung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Herstellung eines oligomeren Öls mit vorbestimmten Eigenschaften, umfassend:

(a) Polymerisieren eines Einsatzmaterials, umfassend eines oder mehrere  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Olefine mit mindestens einem Wasserstoff am 2-Kohlenstoffatom, mindestens zwei Wasserstoffen am 3-Kohlenstoffatom und mindestens einem Wasserstoff am 4-Kohlenstoff (wenn 4 Kohlenstoffatome im Olefin vorhanden sind), in der Gegenwart eines katalytischen Systems, umfassend einen Übergangsmetall-Komplex mit voluminösem Liganden der stöchiometrischen Formel 1 und einer aktivierenden Menge eines Aktivators, umfassend eine Organoaluminiumverbindung oder eine Borkohlenwasserstoffverbindung oder eine Mischung daraus:

Formel 1



wobei L der voluminöse Ligand ist, M das Übergangsmetall ist, X und X' gleich oder verschieden sein können und unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe oder einer Hydrocarboxylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, wobei m gleich 1–3 ist, n gleich 0–3 ist, p gleich 0–3 ist und die Summe der ganzen Zahlen  $m+n+p$  der Wertigkeit des Übergangsmetalls entspricht, um dadurch eine Produktmischung zu bilden, die eine Verteilung von Produkten umfaßt, von denen mindestens eine Fraktion Eigenschaften aufweist, die außerhalb eines dafür vorherbestimmten Bereichs liegen, und

(b) Oligomerisieren von mindestens einer vorausgewählten Fraktion der in Schritt (a) gebildeten Produktmischung in der Gegenwart eines sauren Oligomerisierungskatalysators, um dadurch das oben erwähnte oligomere Öl zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zuvor erwähnte Metallkomplex eine Vielzahl an gebundenen Atomen enthält, die eine Gruppe bilden, die cyclisch sein kann, mit einem oder mehreren optionalen Heteroatomen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der zuvor erwähnte Übergangsmetall-Komplex mit voluminösem Liganden ein Metallocen ist, wobei das Einsatzmaterial eines oder mehrere lineare  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -1-Olefine umfaßt und wobei die gebildete Produktmischung ein im wesentlichen endständig ungesättigtes, viskoses, im wesentlichen 1-Olefin-haltiges Poly(1-olefin) oder Copoly(1-olefin) mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 300 und ungefähr 10 000, das einen Gehalt an endständigem Vinyliden von mehr als 50 % aufweist, umfaßt.

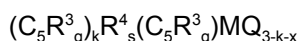
4. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das zuvor erwähnte Poly(1-olefin) oder Copoly(1-olefin) einen Gehalt an endständigem Vinyliden von mehr als 80 % aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Metallocen durch die stöchiometrische Formel 2 dargestellt wird  
Formel 2



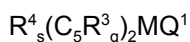
wobei jedes Cp ein substituierter oder nichtsubstituierter Cyclopentadienyl- oder Indenylring ist, jeder derartige Substituent daran gleich oder verschieden sein kann und ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder mindestens zwei Kohlenstoffatome zusammen ausgebildet sind, um einen Teil eines C<sub>4</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rings zu bilden; wobei M ein Übergangsmetall der Gruppe IV, V oder VI ist; wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Hydrocarbyl, Hydrocarboxyl mit jeweils 1–20 Kohlenstoffatomen; und wobei m gleich 1–3 ist, n gleich 0–3 ist, p gleich 0–3 ist und die Summe von m+n+p dem Oxidationszustand von M entspricht.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Metallocen durch die Formeln 3 oder 4 dargestellt wird  
Formel 3



oder

Formel 4

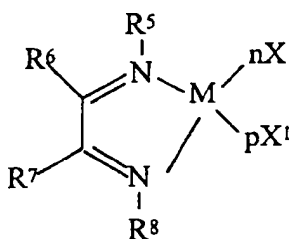


wobei jedes C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> ein substituiertes oder nichtsubstituiertes Cyclopentadienyl ist und jedes R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein kann und gleich Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkaryl, Aryl oder Aralkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder mindestens 2 Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, um einen Teil eines C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Rings zu bilden; wobei R<sup>4</sup> entweder 1) ein Alkylrest ist, der von 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, oder 2) ein Dialkylgermanium- oder -silicium- oder ein Alkylphosphorsäure- oder -aminrest ist und R<sup>4</sup> an zwei C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>-Ringen substituiert ist und diese überbrückt oder einen C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>-Ring zurück zu M überbrückt; wobei jedes Q gleich oder verschieden sein kann und ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-Alkaryl- oder Arylalkylrest mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist und Q' ein Alkylidenrest mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; wenn k gleich 0 ist, ist x gleich 1, ansonsten ist x immer 0; und wobei s gleich 0 oder 1 ist; und wenn s gleich 0 ist, ist g gleich 5 und k ist gleich 0, 1 oder 2; und wenn s gleich 1 ist, ist g gleich 4 und k ist gleich 1.

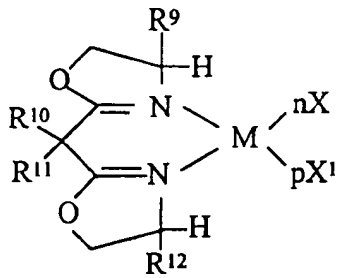
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Metall in dem zuvor erwähnten Metall in dem Komplex ein Metall der Gruppe IVB des Periodensystems ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der zuvor erwähnte Übergangsmetall-Komplex mit voluminösem Liganden eine stöchiometrische Formel der

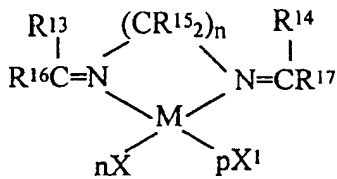
Formel 5



Formel 6

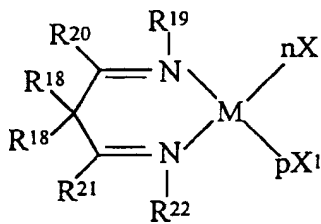


Formel 7



oder

Formel 8



besitzt, wobei

M aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Ti, Zr, Sc, V, Cr, einem Seltenerdmetall, Fe, Co, Ni oder Pd;  
 X und X<sup>1</sup> unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

n und p ganze Zahlen sind, deren Summe die Wertigkeit von M minus 2 ist;

R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> jeweils unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind, vorausgesetzt, daß das an das Iminostickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mindestens zwei daran gebundene Kohlenstoffatome aufweist;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, um einen carbocyclischen Ring zu bilden;

R<sup>9</sup> und R<sup>12</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind;

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind;

jedes R<sup>15</sup> unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist oder zwei der R<sup>15</sup> zusammen einen Ring bilden;

R<sup>16</sup> gleich Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist und R<sup>13</sup> gleich Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist oder R<sup>16</sup> und R<sup>13</sup> zusammen einen Ring bilden;

R<sup>17</sup> gleich Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist und R<sup>14</sup> gleich Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist oder R<sup>17</sup> und R<sup>14</sup> zusammen einen Ring bilden;

jedes R<sup>18</sup> unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist;

R<sup>19</sup> und R<sup>22</sup> jeweils unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind, vorausgesetzt, daß das an dem Iminostickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mindestens zwei daran gebundene Kohlenstoffatome aufweist;

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind;

jedes R<sup>23</sup> unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist, vorausgesetzt, daß jede olefinische Bindung in dem Olefin von jeder anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quartäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist;

n in Formel 7 gleich 2 oder 3 ist;

und unter der Voraussetzung, daß:

wenn ein Komplex die Struktur der stöchiometrischen Formel 7 besitzt, M nicht Pd ist; und  
wenn M gleich Pd ist, ein Dien nicht vorhanden ist.

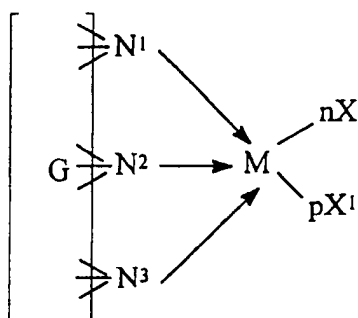
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Übergangsmetall Co, Fe, Ni oder Pd ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Übergangsmetall Ni oder Pd ist.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Komplex die Struktur der Formel 8 besitzt.

12. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der zuvor erwähnte Übergangsmetall-Komplex mit voluminösem Liganden ein Komplex der stöchiometrischen Formel 9 ist;

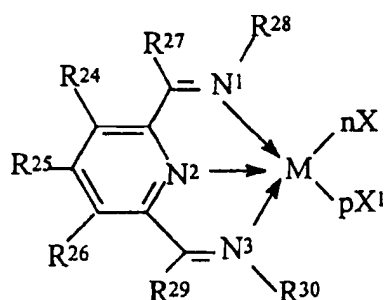
Formel 9



wobei drei Stickstoffatome  $N^1$ ,  $N^2$  und  $N^3$  koordinativ an das Übergangsmetall M gebunden sind, das ausgewählt ist aus Co, Fe, Ru und Mn; wobei G eine oder mehrere organische Gruppierungen umfaßt, an welche die drei Stickstoffatome  $N^1$ ,  $N^2$  und  $N^3$  gemeinschaftlich oder getrennt gebunden sind; wobei X und  $X^1$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; wobei n und p ganze Zahlen sind, deren Summe die Wertigkeit von M minus 3 ist; und wobei, wenn M gleich Co ist, die Summe von n und p gleich 1, 2 oder 3 ist, wenn M gleich Ru ist, die Summe von n und p gleich 2, 3 oder 4 ist, wenn M gleich Fe ist, die Summe von n und p gleich 2 oder 3 ist, und wenn M gleich Mn ist, die Summe von n und p gleich 1, 2, 3 oder 4 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der zuvor erwähnte Metallkomplex die Struktur der Formel 10 besitzt;

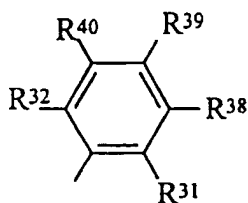
Formel 10



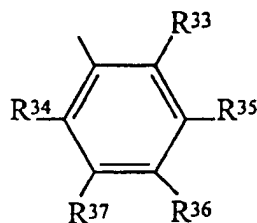
wobei M gleich Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Ru[III], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] oder Mn[IV] ist, wobei X und  $X^1$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer Hydrocarbylgruppe und einer Hydrocarboxylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; wobei n und p ganze Zahlen sind, deren Summe die Wertigkeit von M ist;  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$  und  $R^{29}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl, und wobei (1) wenn M gleich Fe, Co oder Ru ist,  $R^{28}$  und  $R^{30}$  unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; und wenn irgendwelche zwei oder mehrere von  $R^{24}$  –  $R^{30}$  gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, diese zwei oder mehreren verbunden sein können, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden, oder (2) wenn M gleich Fe, Co, Mn oder Ru ist,  $R^{28}$  dann durch die folgende stöchiometrische Formel 11 dargestellt

wird und R<sup>30</sup> durch die folgende stöchiometrische Formel 12 dargestellt wird:

Formel 11



Formel 12



wobei R<sup>31</sup> bis R<sup>40</sup> unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; wobei, wenn irgendwelche zwei oder mehrere von R<sup>24</sup> bis R<sup>27</sup>, R<sup>29</sup> und R<sup>31</sup> bis R<sup>40</sup> gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, diese zwei oder mehreren verbunden sein können, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden; unter der Voraussetzung, daß mindestens einer von R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> und R<sup>34</sup> gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl ist, wenn keines der Ringsysteme der Formeln 11 oder 12 einen Teil eines polyaromatischen kondensierten Ringsystems bildet, oder

(3) wenn M gleich Fe, Co, Mn oder Ru ist, R<sup>28</sup> dann eine Gruppe mit der Formel -NR<sup>41</sup>R<sup>42</sup> ist und R<sup>30</sup> eine Gruppe mit der Formel -NR<sup>43</sup>R<sup>44</sup> ist, wobei R<sup>41</sup> bis R<sup>44</sup> unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertem Heterohydrocarbyl; wobei, wenn irgendwelche zwei oder mehrere von R<sup>24</sup> bis R<sup>27</sup>, R<sup>29</sup> und R<sup>41</sup> bis R<sup>44</sup> gleich Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl, Heterohydrocarbyl oder substituiertes Heterohydrocarbyl sind, solche zwei oder mehreren verknüpft sein können, um einen oder mehrere cyclische Substituenten zu bilden.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polymerisationskatalysator in Schritt (a) einen Chromoxidkatalysator vom Philips-Typ einschließt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Aktivator Aluminoxan ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Aktivator aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus linearem Methylaluminoxan, cyclischem Methylaluminoxan und deren Mischungen.

17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Aktivator bei einem Molverhältnis von ungefähr 1 bis ungefähr 5000 Mol an Aktivator pro Mol an Übergangsmetallkomplex verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der Aktivator bei einem Molverhältnis von mindestens ungefähr 150 Mol an Aktivator pro Mol an Übergangsmetallkomplex verwendet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator in Schritt (b) ein saures Oligomerisierungskatalysatorsystem ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das Oligomerisierungskatalysatorsystem Bortrifluorid und einen Promotor umfaßt.

21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das gesamte Produkt aus Schritt (a) in Schritt (b) oligomerisiert wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine Zumischung der zuvor erwähnten vorausgewählten Fraktion der Produktmischung aus Schritt (a) und eines oder mehrere Vinylolefine, die von 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, in Schritt (b) oligomerisiert werden.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei in Schritt (a) 1-Decen polymerisiert wird und in Schritt (b) eine Zumischung der Fraktion der Produktmischung aus Schritt (a), die 20 Kohlenstoffatome und weniger enthält, und das zuvor erwähnte eine oder die mehreren linearen alpha-Olefine oligomerisiert werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das zuvor erwähnte lineare alpha-Olefin in der Zumischung gleich 1-Decen ist und ein oligomeres Öl, das 30 bis 40 Kohlenstoffatome enthält, mindestens 60 % des Produkts aus Schritt (b) umfaßt.

25. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das zuvor erwähnte Vinylolefin in der Zumischung gleich 1-Dodecen ist und ein oligomeres Öl, das 32 bis 40 Kohlenstoffatome enthält, mindestens 60 % des Produkts aus Schritt (b) umfaßt.

26. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das zuvor erwähnte Vinylolefin in der Zumischung gleich 1-Tetradecen ist und ein oligomeres Öl, das 34 bis 40 Kohlenstoffatome enthält, mindestens 60 % des Produkts aus Schritt (b) umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen