NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **302702** (13) B1

(51) Int Cl^6 C 07 F 19/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	903986	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.09.90		
(24) Løpedag	13.09.90	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	15.03.91	(30) Prioritet	14.09.89, US, 407169
(45) Meddelt dato	14.04.98		03.07.90, US, 547728

(73) Patenthaver The Dow Chemical Co, P.O. Box 1967, Midland, MI 48640-1967, US
(72) Oppfinner James C. Stevens, Midland, MI, US
David R. Neithamer, Concord, CA, US
(74) Fullmektig Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Brodannet monocyklopentadienyl- eller substituert monocyklopentadienyl-metallkompleks, fremgangsmåte for addisjonspolymerisasjon, samt anvendelse av kompleksene**

(56) Anførte publikasjoner NO A 903797, NO A 903928, EP A1 277003, EP A1 277004, EP A2 416815, WO A1 87/03887
John E. Bercaw et al, referat nr. 584 fra ACS 3rd Chemical Congress og North America, june 1988
John E. Bercaw et al, Organometallics, Vol.9(1990),pp 867-869
John E. Bercaw et al, J. Am.Chem.Soc.,Vol.112(1990)pp 9406-9407
M. Brookhart et al, J. Am.Chem.Soc.,Vol.112(1990),pp 5634-5636
Geoffrey Wilkinson (Ed.),Comprehensive Organometallic Chemistry, The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds, Pergamon Press, Oxford (1982), vol. 3, pp 332-360

(57) Sammendrag

En forbindelse som inneholder et monocyklopentadienyl- eller substituert monocyklopentadienyl-metallkompleks kan anvendes som addisjons-polymerisasjonskatalysator og tilsvarer formelen

$CpMX_n^+A^-$

hvor

Cp er en enkel η^5-cyklopentadienyl- eller η^5-substituert cyklopentadienylgruppe som eventuelt er kovalent bundet til M gjennom en substituent;

M er et metall fra gruppe 3 - 10 eller fra lantanidgruppen i det periodiske system bundet på η^5-måte til cyklopentadienyl-gruppen eller til den substituerte cyklopentadienylgruppe;

X er i hvert tilfelle et hydrid eller en andel valgt fra halogen, alkyl, aryl, silyl, germyl, aryloksy, alkoksy, amid, siloksy og kombinasjoner av disse med opptil 20 ikke-hydrogen-atomer og nøytrale Lewis-base-ligander med opptil 20 ikke-hydrogenatomer, eller eventuelt danner en X sammen med Cp en metallsyklus med M;

n er 1 eller 2 avhengig av M's valens; og

A^- er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion av et salt av en Brønsted-syre.

Denne oppfinnelsen angår et brodannet monocyklopentadienyl- eller substituert monocyklopentadienyl-metallkompleks, fremgangsmåte for addisjonspolymerisasjon for fremstilling av en polymer ved å kontakte én eller flere addisjonspolymeriserbare monomerer med en koordinasjons-polymerisasjonskatalysator under addisjonspolymerisasjonsbetingelser, samt anvendelse av kompleksene som addisjonspolymerisasjonskatalysatorer.

I EP-A-0 277 004 er det beskrevet visse bis(cyklopentadienyl)-metallforbindelser dannet ved reaksjon mellom et bis-(cyklopentadienyl)-metallkompleks og salter av Brønsted-syrer som inneholder et ikke-koordinerende, kompatibelt anion. Referansen beskriver det faktum at slike komplekser på nyttig måte kan anvendes som katalysatorer ved polymerisering av olefiner.

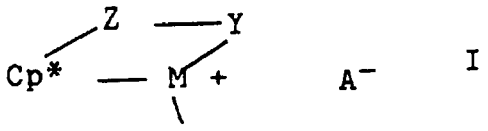
Forbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse er blitt funnet å gi forbedret katalytisk ytelse, spesielt ved forhøyede temperaturer, så som 140°C, sammenlignet med katalysatorene, beskrevet i EP-A-277 004.

WO A1 87/03887 beskriver generiske metallocen forbindelser (dvs. forbindelser med 1 til 3 Cp-grupper). EP-A-277 003 er rettet mot spesifikke anioner som inneholder mer enn ett boratom, men beskrivelsen er ellers den samme som EP-A-277 004 når det gjelder de anvendte metallkomplekser. Referat nr. 584, John E. Bercaw et al., fra den 3. ACS-kongress, juni 1988, er rettet mot skandium-metallkomplekser, ikke mot komplekser av titan og zirkonium og ikke mot kationiske derivater av slike metallkomplekser. Organometallics, bind 9 (1990), s. 867-869 beskriver skandium-metallkomplekser hvorav ingen er kationiske. Journal of American Chemical Society, bind 112 (1960), s. 5634-5636 beskriver monocyklopentadienyl-koboltfosfiner som ikke er kationiske og ikke rettet mot komplekser som inneholder Ti eller Zr. I forhold til NO-A 90.3928 er foreliggende komplekser kationiske og krever en spesifikk anionisk komponent A^-. Ingen slik anionisk andel er beskrevet i NO-A 90.3928.

På tross av anvendbarheten av katalysatorene som er beskrevet i den ovenfor refererte kjente teknikk, er det ønskelig å fremstille enda mer virksomme og anvendbare katalysa-

torer for addisjonspolymeriseringer. Spesielt har foreliggende undersøkelser ført frem til forbindelser som inneholder visse forbedrede metallkomplekser som er høyaktive som polymerisasjonskatalysatorer, og som på ønskverdig måte tillater polymerisering av et vidt spektrum av monomerer og blandinger av monomerer.

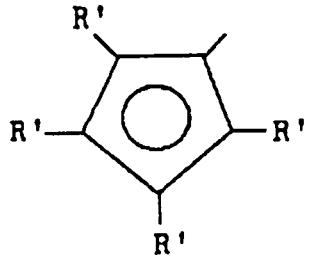
Ifølge foreliggende oppfinnelse er det nå tilveiebrakt en brodannet monocyklopentadienyl- eller substituert monocyklopentadienyl-metallkompleks,
karakterisert ved at det tilsvarer formel I



I

hvor

- Cp* er en enkel η^5-cyklopentadienylgruppe eller en substituert η^5-cyklopentadienylgruppe som er kovalent bundet til M gjennom -Z-Y- og som tilsvarer formelen



hvor

- R' i hvert tilfelle er hydrogen eller halogen, eller alkyl eller aryl med opp til 20 karbonatomer, eller 2 eller flere R'-grupper danner sammen et sluttet ringsystem;
- M er et metall som er hafnium, zirkonium eller titan bundet på en η^5-bindingsmåte til cyklopentadienylgruppen eller den substituerte cyklopentadienylgruppe;
- X er hydrogen eller halogen, eller alkyl, aryl, alkoksy eller aryloksy med opp til 20 karbonatomer;
- Z er en divalent andel som omfatter oksygen, bor eller et medlem av gruppe 14 i elementenes periodiske system;
- Y er en forbindelsesgruppe som er kovalent bundet til metallet og som omfatter nitrogen, fosfor, oksygen eller svovel, eller Z og Y danner sammen et brodannet ringsystem, og
- A^- er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion av et salt av en Brønsted-syre.

Slike forbindelser kan på nyttig måte anvendes i polymeriseringsprosesser av koordinasjonstype for å fremstille polymerer for støping, film, ark, ekstruderingsskumming og andre anvendelser. Forbindelsene kan også anvendes i hydreringsreaksjoner, katalystisk krakking og andre industrielle prosesser.

Forbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved å kombinere:

a) minst én første komponent som er et mono(cyklopentadienyl)-derivat av hafnium, zirkonium eller titan, inneholdende minst én substituent som vil forbinde seg med kationet av den andre komponent (beskrevet i det følgende), idet første komponent er i stand til å danne et kation som har et koordinasjonstall som er én mindre enn kationets valens, og

b) minst én andre komponent som er et salt av en Brønsted-syre og et ikke-koordinerende, kompatibelt anion i et inert, aprotisk løsemiddel, samt om ønsket utvinning av det resulterende produkt.

Mer spesielt kan det ikke-koordinerende, kompatible anion som utgjøres av saltet av Brønsted-syren, omfatte et enkelt koordinasjonskompleks som omfatter en ladningsbærende metall- eller metalloidkjerne, idet anionet både er omfangsrikt og ikke-nukleofilt. Betegnelsen "metalloid", slik den her er anvendt, omfatter ikke-metaller, så som bor og fosfor som oppviser semi-metalliske kjennetegn.

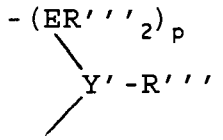
Alle referanser til elementenes periodiske system som her er anført, refererer til elementenes periodiske system publisert av og med opphavsrett for CRC Press, Inc., 1989. Enhver referanse til en gruppe eller til grupper skal også være til gruppen eller gruppene som anført i dette periodiske system for elementer som anvender av IUPAC-systemet for nummerering av grupper.

Betegnelsen "ikke-koordinerende, kompatibelt anion" betyr slik den er anvendt her, et anion som enten ikke koordinerer til kationet som inneholder monocyklopentadienylgruppen eller den substituerte monocyklopentadienylgruppe, eller som bare er svakt koordinert til nevnte kation, slik at det forblir tilstrekkelig labilt til å bli erstattet av en

nøytral Lewis-base. Et ikke-koordinerende, kompatibelt anion viser spesielt til et kompatibelt anion som, når det virker som et ladningsbalanserende anion i katalysatorsystemet ifølge denne oppfinnelse, ikke overfører en anionisk substituent eller fragment av denne til kationet under dannelse av et nøytralt metallocen med 4 koordinater og et nøytralt biprodukt. "Kompatible anioner" er anioner som ikke overføres til nøytral form når det opprinnelig dannede kompleks nedbrytes og de som ikke interfererer med ønskede påfølgende polymeriserings- eller andre anvendelser av komplekset.

I én utførelse av oppfinnelsen er R' metyl.

I en svært foretrukket utførelse er -Z-Y-



hvor

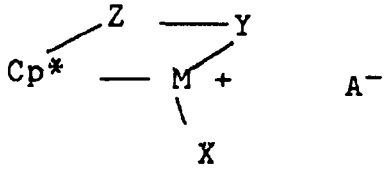
E i hvert tilfelle er karbon, silisium eller germanium;

p er et helt tall fra 1 til 4;

Y' er nitrogen eller fosfor; og

R''' i hvert er tilfelle alkyl, aryl, silyl eller en kombinasjon av disse (f.eks. alkaryl, aralkyl, silylalkyl, etc.) med opptil 10 karbon- eller silisiumatomer.

I høy grad foretrukne materialer ifølge oppfinnelsen tilsvarer formelen



hvor

M er zirkonium eller titan;

Cp* er en cyklopentadienyl- eller substituert cyklopentadienylgruppe bundet med η^5-binding til M;

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

Y er en gruppe som inneholder nitrogen eller fosfor, og som tilsvarer formelen -N(R'''')- eller -P(R'''')-;

hvor

R* er i hvert tilfelle hydrogen, eller alkyl eller aryl med opp til 20 karbonatomer,

R'''' er C_{1-10}-alkyl eller C_{6-10}-aryl;

X er halogen, alkyl, aryl, alkoksy eller aryloksy med opptil 20 karbonatomer, og

A^- er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion av et salt av en Brønsted-syre.

Illustrerende eksempler på monocyklopentadienyl-metall-komponenter (første komponenter) som kan anvendes ved fremstillingen av forbindelsene ifølge denne oppfinnelse er derivater av titan, zirkonium og hafnium. Foretrukne komponenter er titan- eller zirkoniumforbindelser. Eksempler på egnede monocyklopentadienyl-metallforbindelser er hydrokarbyl-substituerte monocyklopentadienyl-metallforbindelser, så som (tert-butylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiylzirkoniumdiklorid, (tert-butylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandiklorid, (metylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiylzirkoniumdiklorid, (metylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandiklorid, (etylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-metylentitandiklorid, (tert-butylamido)dibenzyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl, (benzylamido)-dimetyl-(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitandiklorid og (fenylfosfido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silan-zirkonium-dibenzyl.

De spesifiserte forbindelser i listen ovenfor er illustrative for forbindelser som inneholder kovalente bindinger mellom metallatomet og substituentene i cyklopentadienyl-ringen. Foretrukne substituenter er slike som er i stand til å danne en α-binding med metallatomet. Slike komponenter kan lett fremstilles ved å forene de tilsvarende metallklorider med et dilitiumsalt av den substituerte cyklopentadienyl-gruppe, så som en cyklopentadienyl-alkandiyl-, cyklopentadienyl-silanamid- eller cyklopentadienyl-fosfid-forbindelse. Reaksjonen gjennomføres i en inert væske, så som tetrahydrofuran, C_{5-10}-alkaner og toluen under anvendelse av konvensjonelle syntesemetoder.

Forbindelser som er anvendbare som en andre komponent ved fremstillingen av forbindelsene ifølge denne oppfinnelse

vil omfatte et kation, som er en Brønsted-syre som er i stand til å avgi et proton, og et kompatibelt ikke-koordinerende anion. Foretrukne anioner er slike som inneholder et enkelt koordinasjonskompleks som omfatter en kjerne av ladningsbærende metall eller metalloid, og hvor anionet er relativt stort (omfangsrikt), i stand til å stabilisere de aktive katalysatorandeler (kation fra gruppe 3 - 10 eller fra lantanidgruppen) som dannes når de to komponenter forenes og nevnte anion vil være tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av olefinisk, diolefinisk eller acetylenisk umettede substrater eller andre nøytrale Lewis-baser, så som etere og nitriler. Egnede metaller inkluderer, men er ikke begrenset til, aluminium, gull og platina. Egnede metalloider inkluderer, men er ikke begrenset til, bor, fosfor og silisium. Forbindelser som inneholder anioner som omfatter koordinasjonskomplekser med et enkelt metall- eller metalloidatom er selvfølgelig velkjente, og mange av disse forbindelser kan fåes i handelen, spesielt slike forbindelser som inneholder et enkelt boratom i aniondelen. I lys av dette er salter som inneholder anioner som omfatter et koordinasjonskompleks med et enkelt boratom foretrukket.

Fortrinnsvis kan den andre komponent som er anvendbar ved fremstillingen av katalysatorene ifølge denne oppfinnelse være representert ved følgende generelle formel

$(L\text{-}H)^+ [A]^-$

hvor

L er en nøytral Lewis-base;

$(L\text{-}H)^+$ er en Brønsted-syre; og

A er et kompatibelt, ikke-koordinerende anion.

Mer foretrukket tilsvarer A formelen:

$[M'^{m+}Q_n]^-$

hvor

m er et helt tall fra 1 til 7;

n er et helt tall fra 2 til 8;

M' er et metall eller metalloid valgt fra gruppene 5 - 15 i elementenes periodiske system; og

Q er i hvert tilfelle hydrid eller en andel valgt fra dialkylamid-, halogenid-, alkoksyd-, aryloksyd-, hydrokarbyl- og substituerte hydrokarbyl-radikaler med opptil 20 karbon-

atomer med det forbehold at det ikke forekommer mer enn ett Q-halogenid.

Andre komponenter som omfatter bor, og som er spesielt anvendbare for fremstillingen av katalysatorer ifølge denne oppfinnelse, kan være representert ved følgende generelle formel

$[L\text{-}H]^+ [BQ_4]^-$

hvor

L er en nøytral Lewis-base;

$[L\text{-}H]^+$ er en Brønsted-syre;

B er bor i en valenstilstand på 3; og

Q er som tidligere definert.

Illustrerende eksempler på borforbindelser som kan anvendes som en andre komponent ved fremstillingen av de forbedrede katalysatorer ifølge denne oppfinnelse er trialkyl-substituerte ammoniumsalter, så som trietylammonium-tetrafenylborat, tripropylammonium-tetrafenylborat, tri(n-butyl)-ammonium-tetrafenylborat, trimetylammonium-tetra(p-tolyl-borat), tributylammonium-tetrakis-pentafluorfenylborat, tripropylammonium-tetrakis-2,4-dimetylfenylborat, tributyl-ammonium-tetrakis-3,5-dimetylfenylborat og trietylammonium-tetrakis-(3,5-di-trifluormetylfenyl)borat. Også egnet er N,N-dialkylanilinsalter, så som N,N-dimetylanilin-tetrafenyl-borat, N,N-dietylanilin-tetrafenylborat og N,N-2,4,6-pentametylanilin-tetrafenylborat; dialkylammoniumsalter, så som di-(i-propyl)ammonium-tetrakis-pentafluorfenylborat og dicykloheksylammonium-tetrafenylborat; og triarylfosfonium-salter, så som trifenylfosfonium-tetrafenylborat, tri(metylfenyl)fosfonium-tetrakis-pentafluorfenylborat og tri(dimetylfenyl)fosfonium-tetrafenylborat.

Det skal bemerkes at foranstående liste ikke er ment å være utfyllende, og at andre borforbindelser som kan være anvendbare, samt anvendbare forbindelser som inneholder andre metaller eller metalloider vil være tydelige for fagfolk med utgangspunkt i forannevnte generelle formel og eksempler.

Generelt, og fordi de fleste første komponenter identifisert ovenfor kan kombineres med de fleste andre komponenter identifisert ovenfor under dannelse av en aktiv olefin-polymerisasjonskatalysator, er det viktig for fortsatte polymeri-

seringsreaksjoner at enten metallkationet som opprinnelig dannes av den første komponent eller et nedbrytingsprodukt av dette, er en relativt stabil katalysator. Det er også viktig at anionet i den andre forbindelse er hydrolysestabilt når det anvendes et ammoniumsalt. Videre er det viktig at surhetsgraden av den andre komponent er tilstrekkelig i forhold til den første for å underlette den nødvendige protonoverføring. Omvendt må basisiteten av metallkomplekset også være tilstrekkelig til å underlette den nødvendige protonoverføring. Visse metalloscen-forbindelser er motstandsdyktige mot reaksjon med alle Brønsted-syrer unntatt de sterkeste, og er således ikke egnet som første komponenter for å danne katalysatorene ifølge denne oppfinnelse med alle komponenter av den andre type. Mest foretrukne monocyklopentadienylmetallforbindelser er de som kan hydrolyseres av vandige løsninger.

Når det gjelder det å forbinde en første (metallholding) komponent til andre komponent for å danne en katalysator ifølge denne oppfinnelse, skal det bemerkes at de komponenter som kombineres for fremstilling av den aktive katalysator må velges slik at det unngås overføring av et fragment av anionet, spesielt en arylgruppe, eller et fluor- eller hydrogenatom til metallkationet, idet det da dannes en katalytisk inaktiv andel. Dette kan gjøres ved sterisk hindring, noe som er et resultat av substitusjoner på cyklopentadienylkarbonatomene, samt substitusjoner på anionets aromatiske karbonatomer. Som en følge av dette, kan første komponenter som omfatter perhydrokarbylsubstituerte cyklopentadienyl-radikaler på virksom måte anvendes med et bredere spektrum av andre komponenter enn det som er tilfelle med første komponenter som omfatter usubstituerte cyklopentadienyl-radikaler. Når mengden og størrelsen av substituentene på cyklopentadienyl-radikalene reduseres, oppnås imidlertid mer effektive katalysatorer med forbindelser av den andre type som inneholder anioner som er mer motstandsdyktige mot nedbryting, så som slike med substituenter i orto-posisjoner på fenylringen. En annen måte å gjøre anionet mer motstandsdyktig mot nedbryting finner sted ved hjelp av fluorsubstituering, spesielt perfluorsubstituering i anionet. Fluor-

substituerte anioner kan så anvendes med et bredere spektrum av første komponenter.

Generelt kan katalysatoren fremstilles ved forening av de to komponenter i et egnet løsemiddel ved en temperatur innenfor området -100°C til 300°C. Katalysatoren kan anvendes for å polymerisere α-olefiner og/eller acetylenisk umettede monomerer med fra 2 til 18 karbonatomer og/eller diolefiner med fra 4 til 18 karbonatomer, enten alene eller i kombinasjon. Katalysatoren kan også anvendes for å polymerisere α-olefiner, diolefiner og/eller acetylenisk umettede monomerer i kombinasjon med andre umettede monomerer. I en foretrukket utførelse anvendes katalysatorene for å fremstille kopolymerer av blandinger av vinylaromatiske monomerer med olefiner andre enn en vinylaromatisk monomer, spesielt kopolymerer av styren med etylen eller propylen. Generelt kan polymeriseringen gjennomføres ved betingelser som er velkjente fra tidligere teknikk. Det vil selvfølgelig foretrekkes at katalysatorsystemet dannes in situ dersom systemets komponenter tilsettes direkte til polymeriseringsprosessen og et egnet løsemiddel eller fortynningsmiddel, inkludert kondensert monomer, anvendes i polymeriseringsprosessen. Det er imidlertid foretrukket å danne katalysatoren i et separat trinn i et egnet løsemiddel før tilsetning til polymeriseringstrinnet. Selv om katalysatorene ikke inneholder pyrofore andeler, er katalysatorkomponentene følsomme når det gjelder fuktighet og oksygen, og bør håndteres og overføres i en inert atmosfære, så som nitrogen, argon eller helium.

Som nevnt i det foranstående, vil den forbedrede katalysator ifølge foreliggende oppfinnelse fortrinnsvis fremstilles i et egnet inert, aprotisk løsemiddel eller fortynningsmiddel. Egnede løsemidler eller fortynningsmidler omfatter hvilket som helst av de løsemidler som er kjent i tidligere teknikk som anvendbare som løsemidler for polymerisering av olefiner, diolefiner og acetylenisk umettede monomerer. Egnede løsemidler inkluderer, men er ikke nødvendigvis begrenset til, rettkjedede og forgrenede hydrokarboner, så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan og oktan; cykliske og alicykliske hydrokarboner, så som cykloheksan,

cykloheptan, metylcykloheksan og metylcykloheptan og aromatiske og alkyl-substituerte aromatiske forbindelser, så som benzen, toluen og xylen. Egnede løsemidler omfatter også flytende olefiner som kan tjene som monomerer eller komonomerer, inkludert etylen, propylen, butadien, cyklopenten, 1-heksan, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1,4-heksadien, 1-okten, 1-decen og styren.

Selv om oppfinnerne ikke ønsker å være bundet til en spesiell teori, antas det at når de to komponenter som anvendes for fremstilling av de forbedrede katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse kombineres i et egnet løsemiddel eller fortynningsmiddel, forener alle eller deler av den andre komponents kation (det sure proton) seg med én av substituentene (X) på den første komponent. Som resultat frigjøres en nøytral forbindelse, XH, idet den nøytrale forbindelse enten forblir i løsning eller frigis som en gass. Når det gjelder dette, skal det bemerkes at dersom X i den første komponent er hydrid, kan hydrogengass bli frigitt. På lignende måte, dersom X er et metylradikal, kan metan frigis som gass. Dersom X er alkoksyd er resultatet en alkohol, etc.

Selv om det fortsatt ikke er noe ønske å være bundet til en spesiell teori, antas det også at når én av den første komponents substituenter frigis, balanserer det ikke-koordinerende anion som opprinnelig var en andel av andre komponent anvendt for katalysatorfremstillingen, ladningen for enten metallkationet som dannes av den første komponent eller et nedbrytingsprodukt av dette. Metallkationet og det ikke-koordinerende anion vil forbli forenet på denne måte inntil katalysatoren bringes i kontakt med ett eller flere olefiner, diolefiner og/eller acetylenisk umettede monomerer, enten alene eller i kombinasjon med én eller flere monomerer eller en annen nøytral Lewis-base. Som nevnt i det foregående, må anionet som er en del av den andre komponent være tilstrekkelig labilt til å tillate at det raskt kan erstattes av en monomer for å underlette polymerisasjonen.

De kjemiske reaksjoner som finner sted ved dannelsen av katalysatoren ifølge denne oppfinnelse, kan dersom en foretrukket, borholdig forbindelse anvendes som den andre kompo-

nent, være representert ved den generelle formel som er vist i det følgende:

$$CpMX_{n+1} + [L\text{-}H]^+[BQ_4]^- \rightarrow [CpMX_n]^+[BQ_4]^- + X\text{-}H + L$$

hvor Cp, M, X, n og Q har de tidligere beskrevne betydninger.

Stabiliteten og hastigheten når det gjelder dannelse av produktene i de forannevnte reaksjonsligninger, spesielt metallkationet, vil vanligvis variere avhengig av valget av løsemiddel, surhetsgraden av det valgte $[L\text{-}H]^+$, det spesielle L, anionet, temperaturen som reaksjonen gjennomføres ved og det spesielle monopentacyklopentadienylderivat av det valgte metall. Vanligvis vil det opprinnelig dannede ionepar være en aktiv polymerisasjonskatalysator, og vil polymerisere α-olefiner, diolefiner og acetylenisk umettede monomerer, enten alene eller i kombinasjon med andre monomerer. I noen tilfeller vil imidlertid det opprinnelige metallkation nedbrytes for å gi en aktiv polymerisasjonskatalysator.

Som indikert i det foregående, vil de fleste første forbindelser beskrevet ovenfor forbinde seg med de fleste andre forbindelser beskrevet ovenfor under dannelse av en aktiv katalysator, spesielt en aktiv polymerisasjonskatalysator. Den katalysatorandel som egentlig er aktiv, er imidlertid ikke alltid tilstrekkelig stabil til å tillate at den isoleres og deretter identifiseres. Mens mange av de opprinnelige metallkationer som dannes er relativt stabile, er det således blitt klart at det opprinnelige dannede metallkation ofte brytes ned til én eller flere andre katalytisk aktive andeler.

Generelt kan katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse velges slik at det fremstilles polymerprodukter som vil være fri for visse spormetaller som generelt finnes i polymerer fremstilt med katalysatorer av Ziegler-Natta-type, og som inneholder kokatalysatorer så som aluminium- eller magnesiumbaserte komponenter. Polymerproduktene fremstilt med katalysatoren ifølge denne oppfinnelse bør ha et bredere anvendelsesområde enn polymerer fremstilt ved hjelp av katalysatorer av den mer konvensjonelle Ziegler-Natta-type, som omfatter et metallalkyl, så som et aluminiumalkyl eller aluminoksan. Katalysatorene kan anvendes som homogene kata-

lysatorer eller være understøttet på overflaten av en egnet bærer, så som aluminiumoksyd eller silisiumoksyd.

I en ytterligere foretrukket utførelse anvendes katalysatoren for polymerisering av én eller flere C_2-C_8-α-olefiner, spesielt etylen eller propylen, mest foretrukket etylen, ved en temperatur innenfor området 0°C til 200°C, fortrinnsvis 25°C til 100°C, og ved et trykk innenfor området fra atmosfæretrykk opptil 7 MPa, fortrinnsvis 0,1 - 3,5 MPa. I en mest foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse anvendes katalysatoren enten for å homopolymerisere etylen eller for å kopolymerisere etylen med et C_3-C_8-α-olefin (inkludert styren), slik at det oppstår en kopolymer. I både den foretrukne og den mest foretrukne utførelse, vil monomerene holdes ved polymerisasjonsbetingelser for en nominell fastholdingstid innenfor området fra 1 til 60 minutter, og katalysatoren vil anvendes i en konsentrasjon innenfor området fra 10^{-7} til 10^{-1} mol pr. mol monomer.

Etter at oppfinnelsen således er beskrevet i sin alminnelighet, antas det at den vil bli enda klarere ved referanse til følgende eksempler.

Eksempel 1

(Tert-butylamido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-silantitandimetyl- og -trietylenammoniumtetrakis-pentafluorfenylborat

I en 25 ml kolbe ble det fylt 275 mg (tert-butylamido)-(dimetyl)(η^5-tetrametylcyklopentadienyl)silantitandiklorid (0,75 mmol) og det ble tilkoblet en liten fritte. Fritten ble evakuert, og 15 ml dietyleter ble vakuum-overført til kolben. Ved -78°C ble 1,1 ml MeLi (1,4 M i heksan, 1,54 mmol, 2,05 ekvivalenter) tilsatt gjennom sidearmventilen under anvendelse av en sprøyte. Det ble ikke bemerket noen farveforandring. Etter 5 minutter ble badet fjernet, og løsningen ble tillatt å varme seg opp til romtemperatur. Etter 1 time var løsningen mørkegrønn og opak. Dietyleteren ble strippet av og erstattet med 10 ml heksan. Løsningen ble omrørt ved 25°C i 10 minutter og deretter filtrert. Det faste stoff ble redusert til ca. 2 ml, løsningen ble avkjølt til -78°C, og den kalde fritte ble hurtig vendt om for å utvinne et mørkt olivenfarvet, fast

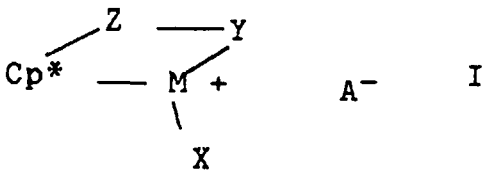
stoff. Etter tørking under redusert trykk i 30 minutter, ble det faste (tert-butylamido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitandimetyl isolert (138 mg, 56%).

Polymerisering

I en 100 ml 3-hals kolbe ble det fylt 32 mg (98 µmol) (tert-butylamido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-silantitandimetyl. Kolben ble utstyrt med en kork, vakuumlinjeadapter og en tilsetningstrakt for fast stoff. Tilsetningstrakten ble fylt med 77 mg $[HNEt_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ og tillukket. Kolben ble evakuert, og 50 ml benzen ble destillert på det faste stoff. Løsningen ble varmet til 25°C og forsynt med et dekke av etylen med 1 atmosfære (0,1 MPa). Det faste $[HNEt_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ble deretter tilsatt, noe som resulterte i en gul løsning. Etter 1 time tok den viskøse, gule løsning fremdeles opp etylen. Den resulterende gelatinøse blanding ble neddyppet i metanol, og det oppstod en hvit felling. Materialet ble filtrert, vasket to ganger med metanol og tørket i en vakuum-ovn for å gi 0,56 g polyetylen.

P a t e n t k r a v :

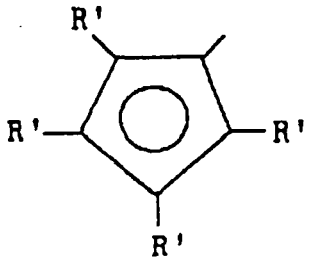
1. Brodannet monocyklopentadienyl- eller substituert monocyklopentadienyl-metallkompleks,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsvarer formel I



I

hvor

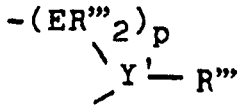
- Cp* er en enkel η^5-cyklopentadienylgruppe eller en substituert η^5-cyklopentadienylgruppe som er kovalent bundet til M gjennom -Z-Y- og som tilsvarer formelen



hvor

- R' i hvert tilfelle er hydrogen eller halogen eller alkyl eller aryl med opptil 20 karbonatomer, eller 2 eller flere R'-grupper danner sammen et sluttet ringsystem;
- M er et metall som er hafnium, zirkonium eller titan bundet på en η^5-bindingsmåte til cyklopentadienylgruppen eller den substituerte cyklopentadienyl-gruppe;
- X er hydrogen eller halogen, eller alkyl, aryl, alkoksy eller aryloksy med opp til 20 karbonatomer;
- Z er en divalent andel som omfatter oksygen, bor eller et medlem av gruppe 14 i elementenes periodiske system;
- Y er en forbindelsesgruppe som er kovalent bundet til metallet og som omfatter nitrogen, fosfor, oksygen eller svovel, eller Z og Y danner sammen et brodannet ringsystem, og
- A^- er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion av et salt av en Brønsted-syre.

2. Forbindelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at -Z-Y- er



hvor

- E i hvert tilfelle er karbon, silisium eller germanium;
- p er et helt tall fra 1 til 4;
- Y' er nitrogen eller fosfor, og
- R''' er i hvert tilfelle alkyl, aryl, silyl eller en kombinasjon av disse med opp til 10 karbon- eller silisiumatomer.

3. Forbindelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at M er titan eller zirkonium.

4. Forbindelse ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at

- Z er SiR^*_2, CR^*_2, $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ eller GeR^*_2;
- Y er en gruppe som inneholder nitrogen eller fosfor og som tilsvarer formelen $-N(R'''')-$ eller $-P(R'''')-$, hvor
  - R* i hvert tilfelle er hydrogen, eller alkyl eller aryl med opptil 20 karbonatomer,
  - R'''' er C_{1-10}-alkyl eller C_{6-10}-aryl;
  - X er halogen, alkyl, aryl, alkoksy eller aryloksy med opp til 20 karbonatomer.

5. Forbindelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at X er C_{1-4}-alkyl eller alkoksy.

6. Forbindelse ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at X er metyl.

7. Forbindelse ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at X er benzyl.

8. Forbindelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d A^- tilsvarer formelen

$$[M'^{m'+}Q_{n'}]^-$$

hvor

- m' er et helt tall fra 1 til 7;
- n' er et helt tall fra 2 til 8;
- M' er et metall eller metalloid valgt fra gruppene 5-15 i elementenes periodiske system; og
- Q er i hvert tilfelle hydrid eller en andel valgt fra dialkylamido-, halogenid-, alkoksyd-, aryloksyd-, hydrokarbyl- og substituerte hydrokarbyl-radikaler med opp til 20 karbonatomer, med det forbehold at Q ikke forekommer som halogenid mer enn én gang.

9. Forbindelse ifølge krav 8,
karakterisert ved at A^- tilsvarer formelen

$$[BQ_4]^-$$

hvor B er bor i et valenstrinn på 3 og Q er som definert i krav 8.

10. Forbindelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at A^- er et fluorsubstituert anion.

11. Forbindelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at A^- er tetrakispentafluorfenylborat.

12. Forbindelse ifølge krav 1,
karakterisert ved at den er avledet fra (tert-butylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiylzirkonium-diklorid, (tert-butylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandiklorid, (metylamido)-(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiylzirkonium-diklorid, (metylamido)(tetrametyl)-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyl-titandiklorid, (etylamido)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)metylen-titandiklorid, (tert-butylamido)dibenzyl-(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-silanzirkonium-dibenzyl, (benzylamido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silan-titan-diklorid og (fenylfosfido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silanzirkonium-dibenzyl.

13. Forbindelse ifølge krav 1,
karakterisert ved at A^- er avledet fra trietylammonium-tetrafenylborat, tripropylammonium-tetrafenylborat, tri(n-butyl)ammonium-tetrafenylborat, trimetylammonium-tetra(p-tolylborat), tributylammonium-tetrakis-pentafluorfenylborat, tripropylammonium-tetrakis-2,4-dimetylfenylborat, tributylammonium-tetrakis-3,5-dimetylfenylborat, trietylammonium-tetrakis-(3,5-di-trifluormetylfenyl)borat; N,N-dimetylanilin-tetrafenylborat, N,N-dietylanilin-tetra-

fenylborat, N,N-2,4,6-pentametylanilin-tetrafenylborat; di-(i-propyl)ammonium-tetrakis-pentafluorfenylborat, dicykloheksylammonium-tetrafenylborat; trifenylfosfonium-tetrafenylborat, tri(metylfenyl)fosfonium-tetrakis-pentafluorfenylborat, og tri(dimetylfenyl)fosfonium-tetrafenylborat.

14. Forbindelse ifølge krav 1, karakterisert ved at Cp* er perhydrokarbylsubstituert.

15. Forbindelse ifølge krav 1, karakterisert ved at den er (tert-butylamido)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-silantitanmetyl-tetrakis-pentafluorfenylborat.

16. Fremgangsmåte for addisjonsspolymerisasjon for fremstilling av en polymer ved å kontakte én eller flere addisjonspolymeriserbare monomerer med en koordinasjons-polymerisasjonskatalysator under addisjonspolymerisasjonsbetingelser, karakterisert ved at katalysatoren er en forbindelse som definert i hvilket som helst av kravene 1 til 15.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 16, karakterisert ved at etylen homopolymeriseres eller kopolymeriseres med et C_3-C_8-α-olefin.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 17, karakterisert ved at etylen kopolymeriseres med styren.

19. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 17 til 18, karakterisert ved at katalysatoren dannes in situ.

20. Anvendelse av en forbindelse som angitt i hvilke som helst av kravene 1 - 15 som en addisjonspolymerisasjonskatalysator.