



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 30 047 T2 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 954 540 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 30 047.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/NL97/00696

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 950 491.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/030603

(86) PCT-Anmeldetag: 15.12.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 16.07.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.11.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 4/60

C08F 10/00, C07F 7/08

(30) Unionspriorität:

1004991 14.01.1997 NL
38160 P 13.02.1997 US

(73) Patentinhaber:

SABIC Polypropylenes B.V., Sittard, NL; SABIC
Polyethylenes B.V., Sittard, NL

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

VAN TOL, Frederik, Maurits, NL-6141 BC Sittard,
NL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLEFINPOLYMERISATION

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen durch Inkontaktbringen von Olefinen mit einem Übergangsmetallkatalysator und einem Cokatalysator.

[0002] Die Polymerisation von Olefinen erfordert normalerweise die Verwendung von nicht nur einem Übergangsmetallkatalysator, sondern ebenso die Verwendung eines Cokatalysators, um ein aktives Katalysatorsystem zu erhalten.

[0003] Seit den Fünfzigern sind Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen verwendet worden. Wenn Olefinpolymerisationen mit diesen Ziegler-Natta-Katalysatoren zufriedenstellend verlaufen sollen, ist es notwendig, Cokatalysatoren zugeben. Aluminium-enthaltende Cokatalysatoren, wie beispielsweise Diethylaluminiumchlorid, werden oftmals in Kombination mit Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet.

[0004] Kürzlich sind andere Typen von Übergangsmetallkatalysatoren, wie beispielsweise Metallocenkatalysatoren, ebenso zur Polymerisation von Olefinen verwendet worden. Wenn Olefinpolymerisationen unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren zufriedenstellend verlaufen sollen, ist es ebenso notwendig, einen Cokatalysator zu verwenden. Unter den Cokatalysatoren, die oftmals in Kombination mit Metallocenkatalysatoren verwendet werden, sind Alumoxane. Ein Beispiel eines Alumoxans ist Methylalumoxan (MAO).

[0005] Die Verwendung von Alumoxanen als ein Cokatalysator bei der Polymerisation von Olefinen mit der Hilfe eines Metallocenkatalysators weist den Nachteil auf, daß ein sehr großer Überschuß an Alumoxan in bezug auf den Metallocenkatalysator verwendet werden muß, um ein aktives Katalysatorsystem zu erhalten. Folglich enthält das hergestellte Polyolefin eine hohe Aluminiumkonzentration und infolgedessen ist es oftmals notwendig, das Aluminium aus dem Polyolefin auszuwaschen.

[0006] Es ist ein Gegenstand der Erfindung, einen Cokatalysator bereitzustellen, der zusammen mit einem Metallocenkatalysator zur Polymerisation von Olefinen, die diesen Nachteil nicht aufweisen, verwendet werden kann.

[0007] Die Erfindung bezieht sich auf einen Cokatalysator gemäß der Formel

$[XR_5]^- [Y]^+$,

worin

X Si, Ge, Sn oder Pb ist,

R Wasserstoff oder ein Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder

Alkylarylrest ist, oder wobei mindestens zwei Reste R zusammen einen verbrückten Arylrest bilden, und wobei mindestens ein Rest R nicht Wasserstoff ist und ein oder mehrere Halogenatome enthält, und Y ein Kation ist.

[0008] In dieser Weise wird ein aktives Katalysatorsystem, das aus einem Metallocenkatalysator mit einer der erfindungsgemäßen Verbindungen als Cokatalysator besteht, erhalten, was für die Polymerisation von Olefinen geeignet ist. Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als ein Cokatalysator zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden, ist die Menge des Cokatalysators, die in bezug auf den Metallocenkatalysator verwendet werden muß, viel geringer, als wenn ein Alumoxan als ein Cokatalysator verwendet wird.

[0009] Lewis-Säuren oder Ionenkomplexe werden ebenso als Cokatalysatoren in Kombination mit Metallocenkatalysatoren verwendet. Beispiele von Lewis-Säuren sind Borane, wie beispielsweise Tris(pentafluorphenyl)boran, und Beispiele von Ionenkomplexen sind Borate, wie beispielsweise Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Triyltetrakis(3,5-trifluormethylphenyl)borat.

[0010] Diese Bor-enthaltenden Cokatalysatoren werden beispielsweise in EP-A-426,637, EP-A-277,003 und EP-A-277,004 beschrieben.

[0011] Ein weiterer Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als ein Cokatalysator bei der Polymerisation von Olefinen ist, daß die Verwendung dieser Verbindungen in der Regel billiger als die Verwendung von Alumoxanen, Boranen oder Boraten ist.

[0012] Verbindungen, die als Cokatalysatoren geeignet sind, sind Verbindungen gemäß der Formel $[XR_5]^- [Y]^+$.

[0013] X ist ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und kann aus Si, Ge, Sn und Pb ausgewählt werden. Vorzugsweise ist X Si, da Si nicht toxisch ist.

[0014] Hier und nachstehend wird das Periodensystem der Elemente als Periodensystem verstanden, das auf der Innenseite des Buchdeckels des Handbook of Chemistry and Physics, 70. Auflage, 1989/1990 (New IUPAC Bezeichnungsweise) gezeigt wird.

[0015] Die Reste R können identisch oder unterschiedlich sein und können aus Wasserstoff und Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylresten ausgewählt werden. Mindestens ein Rest R ist nicht Wasserstoff und enthält ein oder mehrere Halogenatome. Dies

deutet darauf hin, daß in einer Verbindung gemäß der Formel $[XR_5]^-[Y]^+$ mindestens ein Halogenatom vorliegt, das keinen Teil des Kations Y bildet. Vorzugsweise ist Rest R eine Kohlenwasserstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele von geeigneten Resten R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Hexyl, Decyl und Phenyl. Zwei Reste R können zusammen eine verbrückte R_2 -Gruppe, wie beispielsweise eine Biphenyl-2,2'-diylgruppe und eine Diphenyl-2,2'-diylmethangruppe, bilden. Diese Reste R können ein oder mehrere Halogenatome enthalten.

[0016] Die Halogenatome sind F, Cl, Br und I. Kombinationen von unterschiedlichen Halogenatomen können in einem Rest R vorliegen oder über verschiedene Reste R verteilt sein. Beispiele von Resten R, die ein Halogenatom enthalten, sind Chlormethyl, 1,2-Dibromethyl, Pentafluorphenyl und Octafluorbiphenyl-2,2'-diyl. Vorzugsweise bilden mindestens zwei Reste R eine verbrückte Arylgruppe. Stärker bevorzugt enthält die Verbindung gemäß der Formel $[XR_5]^-[Y]^+$ Octafluorbiphenyl-2,2'-diylgruppen.

[0017] Das Kation Y ist beispielsweise eine Brönsted-Säure, die fähig ist, ein Proton abzugeben, ein Kation eines Alkalimetalls oder ein Carben. Beispiele von Kationen sind Li^+ , K^+ , Na^+ , H^+ , Triphenylcarbenium, Anilinium, Guanidinium, Glycinium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation, in dem höchstens 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ersetzt worden sind, bei denen 1 oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom, Phosphoniumreste, substituierte Phosphoniumreste ersetzt worden sind, bei denen höchstens 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ersetzt worden sind, bei denen 1 oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt worden sind.

[0018] Vorzugsweise ist das Kation Dimethylanilinium, Triphenylcarbenium oder Li^+ .

[0019] Verbindungen gemäß der Formel $[XR_5]^-[Y]^+$ werden in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, Nr. 10 offenbart. Diese Veröffentlichung erwähnt Lithium(2,2'-biphenyldiyldimethylsilikat)-4THF, Lithium(2,2'-biphenyldiyldimethylphenylsilikat)-4THF, Lithium(2,2'-biphenyldiyldimethylphenylsilikat)-4THF, Lithium(2,2'-biphenyldiyldimethyl-t-butylsilikat)-4THF und Lithiumpentaphenylsilikat-4HMPA (THF ist Tetrahydrofuran und HMPA ist Hexamethylphosphortriamid). Diese Verbindungen enthalten jedoch keine Halogenatome und es wird nichts bezüglich der möglichen Verwendung dieser Verbindungen als ein Cokatalysator bei der Polymerisation von Olefinen vorgeschlagen.

[0020] Die zuvor genannten Verbindungen können gemäß der Syntheseverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, synthetisiert werden.

[0021] Es ist ebenso möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen, die auf einem Trägermaterial als ein Cokatalysator getragen werden, zur Polymerisation von Olefinen zu verwenden. Geeignete Trägermaterialien, die erwähnt werden sollen, sind SiO_2 , Al_2O_3 , $MgCl_2$ und Polymerpartikelchen, wie Polystyrolkugelchen. Diese Trägermaterialien können ebenso beispielsweise mit Silanen und/oder Alumoxanen und/oder Aluminiumalkylen modifiziert werden. Die getragenen Cokatalysatoren können vor der Polymerisation synthetisiert werden, können aber ebenso in situ gebildet werden.

[0022] Verschiedene Typen von Übergangsmetallkatalysatoren können als ein Katalysator zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Beispiele dieser Katalysatoren werden beispielsweise in US-A-5,096,867, WO-A-92/00333, EP-A-347,129, EP-A-344,887, EP-A-129,368, EP-A-476,671, EP-A-468,651, EP-A-416,815, EP-A-351,391, EP-A-351,392, EP-A-423,101, EP-A-503,422, EP-A-516,018, EP-A-490,256, EP-A-485,820, EP-A-376,154, DE-A-40,15,254, WO-A-96/13529, EP-A-530,908, WO-A-94/11406, EP-A-672,676 und WO-A-96/23010 beschrieben. Übergangsmetallkatalysatoren, die Metalle der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente enthalten, und die Lanthanoide können ebenso verwendet werden. Getragene Übergangsmetallkatalysatoren können ebenso verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien, die erwähnt werden sollen, sind SiO_2 , Al_2O_3 , $MgCl_2$ und Polymerpartikelchen, wie Polystyrolkugelchen. Diese Trägermaterialien können ebenso mit beispielsweise Silanen und/oder Alumoxanen und/oder Aluminiumalkylen modifiziert werden.

[0023] Die getragenen Übergangsmetallkatalysatoren können vor der Polymerisation synthetisiert werden, können aber ebenso in situ gebildet werden.

[0024] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Metallocenkatalysatoren als der Übergangsmetallkatalysator zur Polymerisation von Olefinen in Kombination mit einem erfindungsgemäßen Cokatalysator verwendet. Metallocenkatalysatoren sind durch die Gegenwart von ein oder mehreren π -gebundenen Liganden, wie beispielsweise Cyclopentadien-(Cp-)liganden oder Liganden, die mit Cyclopentadien in Verbindung stehen, wie beispielsweise Inden und Fluoren, in dem Übergangsmetallkatalysator gekennzeichnet. Die Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators, bei dem das Übergangsmetall in einem reduzierten Oxidationszustand vorliegt, wie in WO-A-96/13529 beschrieben, wird mehr bevorzugt.

[0025] Die Polymerisation von Olefinen, beispiels-

weise Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Octen und Gemischen davon und Kombinationen mit Dienen, kann in Gegenwart eines Metallocenkatalysators und dem erfindungsgemäßen Cokatalysator durchgeführt werden. Das oben beschriebene Katalysatorsystem kann ebenso zur Polymerisation von aromatischen Vinylmonomeren, wie beispielsweise Styrol und *p*-Methylstyrol, zur Polymerisation von polaren Vinylmonomeren, wie beispielsweise Monomeren, enthaltend Alkohol-, Amin-, Alkylhalogenid-, Ether-, Amid-, Imin- oder Anhydridgruppen, und zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, wie beispielsweise Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Norbornen, Dimethanoctahydronaphthalin und substituierte Norbornene, verwendet werden.

[0026] Die Menge des verwendeten Cokatalysators, die auf der Menge des Metallocenkatalysators basiert (mol : mol), beträgt üblicherweise 1 : 100 bis 1000 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 250 : 1.

[0027] Die Polymerisationen können in der für diesen Zweck bekannten Weise durchgeführt werden und die Verwendung des erfindungsgemäßen Cokatalysators erfordert keine signifikante Anpassung dieser Verfahren. Die Polymerisationen können in Suspension, Lösung, Emulsion, Gasphase oder als Massepolymerisation durchgeführt werden.

[0028] Wenn der Cokatalysator bei einer Suspensionspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation verwendet werden soll, ist es vorteilhaft, den Metallocenkatalysator oder den erfindungsgemäßen Cokatalysator auf einem Trägermaterial zu verwenden. Ebenso kann sowohl der Katalysator als auch der Cokatalysator auf einem Trägermaterial verwendet werden. Die Polymerisationen werden bei Temperaturen von zwischen -50°C und +350°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 250°C durchgeführt. Drücke, die im allgemeinen eingesetzt werden, liegen zwischen Atmosphärendruck und 250 MPa, für die Massepolymerisationen stärker bevorzugt zwischen 50 und 250 MPa, für die anderen Polymerisationsverfahren zwischen 0,5 und 25 MPa. Dispergiermittel und Lösungsmittel, die eingesetzt werden können, umfassen beispielsweise substituierte und unsubstituierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Heptan und Gemische davon. Aromatische möglicherweise perfluorierte Kohlenwasserstoffe können ebenso verwendet werden. Ebenso kann ein Monomer, das bei der Polymerisation verwendet werden soll, als ein Dispergiermittel eingesetzt werden.

[0029] Die Erfindung wird mittels der folgenden nicht-einschränkenden Beispiele erläutert.

Beispiele

[0030] MWD ist die Molekulargewichtsverteilung, definiert als Mw/Mn. Wenn nicht anders angegeben,

sind Mz, Mw und Mn Molekulargewichte, die unter Verwendung universeller Kalibrierungsverfahrensweisen in SEC-DV-Meßgeräten bestimmt werden.

Beispiel I

a) Synthese von Tetra(pentafluorphenyl)silan

[0031] 25 ml *n*-Butyllithium (40,1 mmol) wurden zu Pentafluorbrombenzol (9,9 g, 40,1 mmol) in 50 ml trockenem Diethylether bei -78°C zugegeben, was zu einer Lösung mit einer hellroten Farbe führte. Nach 2 Stunden wurden 1,12 ml SiCl₄ (9,9 mmol) bei -78°C zugegeben, wobei die Lösung in der Farbe zu hellgelb wechselte, gefolgt von der Bildung einer weißen Aufschlämmung. Die Reaktion konnte sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Der weiße Niederschlag wurde von dem Lösungsmittel abgetrennt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 80%.

b) Zugabe von Methylolithium zu Tetra(pentafluorphenyl)silan

[0032] Äquimolare Mengen an Methylolithium und Tetra(pentafluorphenyl)silan wurden in Tetrahydrofuran bei -78°C gemischt. Die Temperatur konnte sich auf Raumtemperatur erhöhen, was zu einer rot-orangen Lösung führte.

c) Zugabe von Triphenylchlormethan zu (C₆F₅)₄SiCH₃[Li(THF)]⁺

[0033] Eine Lösung aus Triphenylchlormethan in THF (6,60 ml, 4,29 mmol) wurde zu [(C₆F₅)₄SiCH₃][Li(THF)]⁺ (3,04 g, 4,29 mmol) bei -78°C zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch eine orange Farbe bekam; das Eisbad wurde nach 15 Minuten der Ph₃CCl-Zugabe entfernt. Bei Raumtemperatur bekam das Reaktionsgemisch eine rot-orange Farbe. Das Eindampfen des Tetrahydrofuranlösungsmitels ergab einen hellorangefarbenen Feststoff. Trockenes Benzin (40 ml) wurde dann zu dem Feststoff zugegeben, wodurch eine rosafarbene Aufschlämmung erhalten wurde; wobei das Absetzenlassen der Aufschlämmung eine orangefarbene Benzinschicht und einen rosafarbenen Niederschlag ergab, das Benzin wurde dann eingedampft, wodurch ein gelber Feststoff mit einer geringen Menge an vorliegendem weißem Feststoff erhalten wurde. Trockenes Benzin (50 ml) wurde erneut zugegeben, wodurch eine hellorange-pink-farbene Aufschlämmung erhalten wurde; wobei das Absetzenlassen der Aufschlämmung ein hellorangefarbenes Benzin und einen hellgelben Niederschlag ergab. Das Benzin wurde eingedampft, wodurch ein hellorangefarbener Feststoff erhalten wurde. Eine Toluolextraktion wurde zweimal durchgeführt, um den Kationen-Anionen-Komplex von LiCl abzutrennen; das Eindampfen von Toluol ergab einen hellrosafarbenen Feststoff. Die Benzinextraktion wurde zweimal durchgeführt,

um irgendwelches nicht-umgesetztes Triphenylchlor-methan zu extrahieren.

d) Polymerisation von Ethylen

[0034] 0,01 mmol des Metallocenkatalysators Bis(cyclopentadienyl)zirkoniummonohydridmono-chlorid (erhalten von Aldrich) wurden mit 100 ml Pentamethylheptan bei Raumtemperatur mit 0,02 mmol der Verbindung, die unter 1b) hergestellt wurde, während einer Minute gemischt.

[0035] In eine Edelstahllaboranlage von 1 l wurden 750 ml Pentamethylheptan eingebracht, gefolgt von 0,4 mmol Trioctylaluminium (Witco GmbH). Der Reaktor wurde auf 148°C erwärmt und der Ethylendruck wurde bei 20 bar Überdruck (21 bar) äquilibriert. In dem nächsten Schritt wurde das Katalysator/Cokatalysator-Gemisch eingebracht. Der Ethylen-Druck wurde bei 20 bar während der Polymerisation konstant gehalten. Nach 10 Minuten wurde die Polymerisation, die ein ziemlich konstantes Aktivitätsprofil mit der Zeit zeigte, gestoppt, das Polymer wurde aus dem Reaktor entfernt und die Ausbeute wurde bestimmt und betrug 10,51 g. Das Polymer wurde durch GPC analysiert. $M_w = 51 \times 10^3$ g/mol, $M_n = 21 \times 10^3$ g/mol, $M_z = 87 \times 10^3$ g/mol.

Beispiel II

[0036] Die Polymerisation, die unter Beispiel 1d beschrieben wurde, wurde wiederholt, aber nun bei 51°C. Die Ausbeute betrug 4,0 g.

Beispiel III

[0037] Die Polymerisation, die unter Beispiel 1d beschrieben wurde, wurde wiederholt, aber die Polymerisationszeit wurde auf 60 Minuten verlängert. Das System blieb die ganze Zeit aktiv und die Polymerausbeute betrug anscheinend 37,1 g.

Beispiel IV

[0038] Die Polymerisation, die unter Beispiel 1d beschrieben wurde, wurde wiederholt, aber nun bei 160°C und bei einer Polymerisationszeit von 30 Minuten. Die Polymerausbeute betrug 27,3 g. Das Polymer wurde durch GPC untersucht. $M_n = 18 \times 10^3$ g/mol.

Beispiel V

[0039] Die Polymerisation, die unter Beispiel 1d beschrieben wurde, wurde nun mit einer Polymerisationszeit von 10 Minuten bei 159°C wiederholt. Die Polymerausbeute betrug 16,4 g. Das Polymer wurde durch GPC untersucht. $M_n = 18 \times 10^3$ g/mol.

Beispiele VI

[0040] Das Beispiel 1d wurde bei einer Temperatur von 160°C während 10 Minuten mit einer anderen Übergangsmetallverbindung:

$(Cp^*)C_2H_4(N(CH_3)_2)TiCl_2$ wiederholt, wobei Cp^* für einen Cyclopentadienylring mit vier Methylgruppen steht, C_2H_4 eine Ethylenbrücke ist, die Cp^* mit einer $N(CH_3)_2$ -Gruppe verbrückt. Die Synthese dieser Organometallverbindung wird in WO-A-96/13529, Beispiel I beschrieben. Die Polymerausbeute betrug 7,4 g. Das Polymer wurde unter Verwendung von GPC untersucht. $M_w = 150 \times 10^3$ g/mol.

Beispiel VII

[0041] Die Polymerisation, die unter Beispiel 1d beschrieben wurde, wurde wiederholt, aber nun mit dem Katalysator Bis(2-methylindenyl)dimethylzirkonium und dem Cokatalysator von Beispiel 1c) bei einer Temperatur von 100°C für 15 Minuten. Die Polymerausbeute betrug 0,5 g.

Beispiel VIII

a) Synthese von Tetra(pentafluorphenyl)germanium

[0042] 14,9 ml n-Butyllithium (23,9 mmol) wurden zu Pentafluorbrombenzol (5,9 g, 23,9 mmol) in 100 ml trockenem Diethylether bei -78°C zugegeben. Die Farbe des Reaktionsgemisches wurde hellviolett. Nach zwei Stunden des Röhrens verlor das Reaktionsgemisch seine violette Farbe. Zu diesem Zeitpunkt wurden 5,98 mmol Germaniumtetrachlorid bei -78°C zugegeben. Nach etwa 5 Minuten begann sich ein weißer Niederschlag zu bilden. Das Lösungsmittel wurde aus dem weißen Niederschlag abgetrennt und eingedampft, wodurch ein hellgelber Feststoff erhalten wurde, der zweimal mit trockenem Benzin (Hexangemisch) gewaschen wurde, gefolgt vom Trocknen unter Vakuum. Die Ausbeute des Produktes betrug 94%. Die 13C- und 19F-NMR-Daten zeigten, daß das Tetra(pentafluorphenyl)germanium von ausgezeichnetener Reinheit war.

b) Zugabe von Methylolithium zu Tetra(pentafluorphenyl)germanium

[0043] Methylolithium (369 µl, 0,59 mmol) wurde zu $(C_6F_5)_4Ge$ (535,7 mg, 0,59 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) gegeben, wobei das Reaktionsgemisch eine rote Farbe bekam. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das Reaktionsgemisch gelb wurde.

c) Zugabe von Triphenylchlormethan zu $[(C_6F_5)_4GeCH_3][Li(THF)_4]^+$

[0044] Eine Lösung aus Triphenylchlormethan (0,156 M, 59 mmol) wurde zu

$[(C_6F_5)_4GeCH_3][Li(THF)_4]^+$ bei $-78^{\circ}C$ zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch ebenso bei Raumtemperatur gelb blieb; das Eisbad wurde nach 15 Minuten der Ph_3CCl -Zugabe entfernt. Das Tetrahydrofuranlösungsmitel wurde eingedampft, wodurch ein hellgelber-weißer Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde dreimal mit trockenem Benzin gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wodurch ein grauweißer Feststoff erhalten wurde. Trockenes Benzin wurde verwendet, um irgendwelches nicht-umgesetztes Ph_3CCl zu extrahieren, die Extraktion wurde dreimal durchgeführt; wobei das Eindampfen von Benzin einen weißen Feststoff ergab.

Beispiel IX (nicht erfindungsgemäß)

Polymerisation von Ethylen

[0045] Das Beispiel Id wurde bei einer Temperatur von $100^{\circ}C$ 15 Minuten, aber nun mit dem Übergangsmetallkomplex Bis(2-methylindenyl)dimethylzirkonium und Tetra(pentafluorphenyl)germanium $((C_6F_5)_4Ge)$ (Beispiel VIIa) als der Cokatalysator wiederholt. Die Polymerausbeute betrug 1,9 g.

Beispiel X (nicht erfindungsgemäß)

[0046] Das Beispiel IX wurde wiederholt, aber nun mit dem Übergangsmetallkomplex Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dimethylzirkonium. Die Polymerausbeute betrug 3,3 g.

Beispiel XI

Synthese von 2H,2'H-Octafluor biphenyl

[0047] Aktivierte Kupferbronze (3,3 g, 51,9 mmol), Dimethylformamid (25 ml) und 1-Brom-2,3,4,5-tetrafluorbenzol (5,0 g, 22,3 mmol) wurden über Nacht unter Rückfluß erhitzt (16 h). Das Kupfer wurde abfiltriert. Bei einem nächsten Schritt wurde Wasser zu dem Filtrat gegeben und dann wurde das Produkt mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde unter Verwendung eines Scheidetrichters getrennt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Der Etherextrakt wurde filtriert und unter Vakuum eingedampft, wodurch ein brauner Feststoff (Ausbeute = 40%) erhalten wurde. Der Feststoff wurde sublimiert, wodurch reine weiße Kristalle (Ausbeute = 34%) erhalten wurden. 1H NMR (C_6D_6) Multiplett aufgrund der H-F-Verknüpfung bei 6,1 ppm.

Beispiel XII

Synthese von Bis(octafluor biphenyl)germanium

[0048] 3,6 mmol (1,0775 g) 2H,2'H-Octafluor biphenyl wurden in einem Schlenkgefäß in 50 ml trockenem Ether gelöst. Das Schlenkgefäß wurde auf $-65^{\circ}C$ abgekühlt und 7,2 mmol (4,5 mmol, 1,5 M) $BuLi$ wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben.

Dies führte zu einer hellgelben Lösung. Nach drei Stunden des Röhrens bei dieser niedrigen Temperatur wurde das Reaktionsgemisch farblos. Nun wurden 1,8 mmol (205 μl) $GeCl_4$ bei $-65^{\circ}C$ zugegeben. Nach 5 Minuten Röhren wurde das Reaktionsgemisch wolzig. Das Gemisch konnte sich auf Raumtemperatur erwärmen und nach dem Röhren über Nacht war das Reaktionsgemisch eine gelb-weiße Aufschlämmung. Ether wurde eingedampft und das resultierende hellgelbe Öl wurde zweimal mit trockenem Benzin gewaschen, um den Ether zu entfernen. Das Ergebnis nach dem Eindampfen des Benzins war ein weißes Öl.

Beispiel XIII

a) Synthese von Bis(octafluor biphenyl)silan mittels 2H,2'H-Octafluor biphenyl

[0049] $n-BuLi$ (4,5 ml, 7,2 mmol) wurde zu 2H,2'H-Octafluor biphenyl (1,07 g, 3,6 mmol) in trockenem Ether (20 ml) bei $-78^{\circ}C$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch bekam eine hellorange Farbe. Nach 2 Stunden wurde $SiCl_4$ (203 μl , 1,79 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch bekam eine rot-violette Farbe. Die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ein weißer Niederschlag ($LiCl$) wurde gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert und dann der Ether eingedampft, wodurch ein weißes Öl erhalten wurde.

b) Synthese von Bis(octafluor biphenyl)silan mittels Grignard

[0050] Ethylmagnesiumbromid (6,8 ml, 6,8 mmol) wurde zu 2H,2'H-Octafluor biphenyl (1,0 g, 3,4 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) bei $-78^{\circ}C$ zugegeben. Die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde eine klare gelbe Lösung. Die Reaktion wurde auf $-78^{\circ}C$ abgekühlt. Das Reaktionsgemisch erhielt eine nicht-klare gelbe Farbe. $SiCl_4$ (192 μl , 1,7 mmol) wurde zugegeben. Die Reaktion wurde erwärmt, um langsam Raumtemperatur zu erreichen. Das Reaktionsgemisch bekam eine klare gelbe Farbe. Die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Röhrenlassen des Reaktionsgemisches für fünf Tage ergab eine klare hellgelbe Lösung. Eindampfen des Tetrahydrofuranlösungsmitels ergab einen weißen Feststoff. Der weiße Feststoff wurde einmal mit Benzin gewaschen und unter Vakuum getrocknet. $ClMgBr$ -Salz wurde von dem weißen Feststoff unter Verwendung von Dichlormethan abgetrennt.

c) Zugabe von Methylolithium zu Bis(octafluor biphenyl)silan

[0051] Methylolithium (553 μl , 0,819 mmol) wurde zu Bis(octafluor biphenyl)silan (507,7 mg, 0,819 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (40 ml) bei $-78^{\circ}C$ ge-

geben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, es wurde keine Farbveränderung beobachtet.

d) Zugabe von Triphenylchlormethan zu
 $[\text{Si}(\text{C}_{12}\text{F}_8)_2\text{CH}_3][\text{Li}\cdot\text{THF}_4]^+$

[0052] Eine Lösung aus Triphenylchlormethan (1,28 ml, 0,619 mmol) wurde zu $[\text{Si}(\text{C}_{12}\text{F}_8)_2\text{CH}_3][\text{Li}\cdot\text{THF}_4]^+$ (393,1 mg, 0,619 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (30 ml) bei -78°C zugegeben. Das Eisbad wurde 15 Minuten nach der Ph_3CCl_3 -Zugabe entfernt. Bei Raumtemperatur bekam das Reaktionsgemisch eine braun-gelbe Farbe. Eindampfen des Tetrahydrofuranlösungsmitteis ergab etwas hellbraunes, was zweimal mit trockenem Benzin gewaschen wurde und unter Vakuum getrocknet wurde, wodurch ein rod-rosa Feststoff (Ausbeute = 97%) erhalten wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen durch Inkontaktbringen von Olefinen unter Polymerisationsbedingungen mit einem Metallocenkatalysator und einem Cokatalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Cokatalysator eine Verbindung gemäß Formel

$[\text{XR}_5]^-\text{[Y]}^+$,

worin X Si, Ge, Sn oder Pb ist,
der Rest R Wasserstoff oder ein Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest ist, oder wobei mindestens zwei Reste R zusammen einen verbrückten Arylrest bilden, und wobei mindestens ein Rest R nicht Wasserstoff ist und ein oder mehrere Halogenatome enthält, und
Y ein Kation ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallocenkatalysator ein Übergangsmetall enthält, welches in einem reduzierten Oxidationszustand vorliegt.

3. Verwendung einer Verbindung gemäß der Formel

$[\text{XR}_5]^-\text{[Y]}^+$,

worin X Si, Ge, Sn oder Pb ist,
der Rest R Wasserstoff oder ein Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest ist, oder wobei mindestens zwei Reste R zusammen einen verbrückten Arylrest bilden, und wobei mindestens ein Rest R nicht Wasserstoff ist und ein oder mehrere Halogenatome enthält, und
Y ein Kation ist,
als ein Cokatalysator in der Polymerisation von Olefinen zusammen mit einem Metallocenkatalysator.

4. Verbindung gemäß der Formel

$[\text{XR}_5]^-\text{[Y]}^+$,

worin X Si, Ge, Sn oder Pb ist,
der Rest R Wasserstoff oder ein Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest ist, oder wobei mindestens zwei Reste R zusammen einen verbrückten Arylrest bilden, und wobei mindestens ein Rest R nicht Wasserstoff ist und ein oder mehrere Halogenatome enthält, und
Y ein Kation ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen