



(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl⁷: **C 08 F 4/64** **C 08 F 10/00**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1987 04218**

(22) Indleveringsdag: **1987-08-12**

(24) Løbedag: **1986-12-11**

(41) Alm. tilgængelig: **1987-08-12**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2003-01-20**

(86) International ansøgning nr: **PCT/US86/02667**

(86) International indleveringsdag: **1986-12-11**

(85) Videreførelsesdag: **1987-08-12**

(30) Prioritet: **1985-12-12 US 808419**

(73) Patenthaver: **Exxon Chemical Patents Inc., 1900 East Linden Avenue, P.O. Box 710 Linden, New Jersey 07036-0710, USA**

(72) Opfinder: **Howard William Turner, 303 Elder Glen, Webster, Texas 77598, USA**

(74) Fuldmægtig: **Zacco Denmark A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark**

(54) Benævnelse: **Olefinpolymerisationskatalysator, en fremgangsmåde til dens fremstilling samt en fremgangsmåde til fremstilling af polymerer af ethylen og copolymerer af ethylen og alfa-olefiner eller diolefiner**

(56) Fremdragne publikationer:

EP A 128046

EP A 129368

Polymerisationsverhalten von löslichen, ringsubstituierten Zirkonocen (IV) dichloriden und Methylaluminoxan sowie anderen Cokatalysatoren gegenüber 1-Olefinen, Thesis, Hamburg University, K.Kulper (22/9-85)

(57) Sammendrag:

Olefinpolymerisationskatalysator omfatter reaktionsproduktet af et metallocenkompleks fra gruppe IVB, VB, VIB og VIII i det periodiske system og et overskud af en alumoxan.

Opfindelsen angår en ny olefinpolymerisationskatalysator, som er anvendelig som katalysator til polymerisation og copolymerisation af olefiner og især anvendelig til polymerisation af ethylen og copolymerisation af ethylen med 1-olefiner med 3 eller flere carbonatomer, som f.eks. propylen, i-buten, 1-buten, 1-penten, 1-hexen og 1-octen, diener, såsom butadien, 1,7-octadien og 1,4-hexadien, eller cykliske olefiner, såsom norbornen. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af olefinpolymerisationskatalysator, og en fremgangsmåde til polymerisation af ethylen for sig selv eller sammen med andre 1-olefiner eller diolefiner i nærværelse af den nye overgangsmetalholdige katalysator, som omfatter katalysatoren af et metallocen og en alumoxan.

Ethylen og 1-olefiner er traditionelt blevet polymeriseret eller copolymeriseret i nærværelse af et carbonhydriduopløseligt katalysatorsystem, som omfatter en overgangsmetalforbindelse og et aluminiumalkyl. Senere har aktive, homogene katalysatorsystemer, der omfatter et bis-(cyclopentadienyl)titan-dialkyl eller et bis-(cyclopentadienyl)zirconium-dialkyl, et aluminiumtrialkyl og vand, vist sig at være brugbar til polymerisation af ethylen. Disse katalysatorsystemer betegnes almindeligvis som "Ziegler-katalysatortyper".

I beskrivelsen til DE patentansøgning nr. 2.608.863 er der til polymerisation af ethylen beskrevet en anvendelse af et katalysatorsystem, som består af bis-(cyclopentadienyl)titandialkyl, aluminiumtrialkyl og vand.

I beskrivelsen til DE patentansøgning nr. 2.608.933 er der beskrevet et ethylenpolymerisationskatalysatorsystem, som består af zirconiummetallocener med den generelle formel $(\text{cyclopentadienyl})_n \text{ZrY}_{4-n}$, hvor n betegner et tal i området fra 1-4, Y betegner R, CH_2AIR_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AIR}_2$ og $\text{CH}_2\text{CH}(\text{AIR}_2)_2$, hvor R betegner alkyl eller metalalkyl, og en aluminiumtrialkyl-cokatalysator samt vand.

I beskrivelsen til EP patentansøgning nr. 35.242 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af ethylen og ataktiske propylenpolymerer i nærværelse af et halogenfrit Ziegler-katalysatorsystem bestående af (1) en cyclopentadienylforbindelse med formlen $(\text{cyclopentadienyl})_n \text{MeY}_{4-n}$, i

hvilken n betegner et helt tal på fra 1 til 4, Me betegner et overgangsmetal, især zirconium, og Y betegner enten hydrogen, en C_1 - C_5 alkyl- eller metalalkylgruppe eller et radikal med følgende generelle formler CH_2AIR_2 , $CH_2CH_2AIR_2$ og $CH_2CH(AIR_2)_2$, hvor R betegner en C_1 - C_5 alkyl- eller metalalkylgruppe, og (2) en alumoxan.

Yderligere belæringer om homogene katalysatorsystemer, der omfatter et metallocen og en alumoxan, findes i beskrivelserne til EP patentansøgning nr. 69.951 til Kaminsky et al, U.S. patent nr. 4.404.344 udstedt 13. september 1983 til Sinn et al., og U.S. patentansøgningerne nr. 697.308, indleveret 1. februar 1985, nr. 501.588 indleveret 27. maj 1983, nr. 728.111 indleveret 29. april 1985 og nr. 501.740 indleveret 6. juni 1983, som alle er overdraget til Exxon Research and Engineering Company.

EP-A1-129 368 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af polyolefiner, hvorved der benyttes et katalysatorsystem omfattende tricyclopentadienylkomplekser med et overgangsmetal og alumoxan.

I doktordisputatsen "Polymerisationsverhalten von löslichen, ringsubstituierten Zirkonocen (IV)-dichloriden und Methylalumoxan sowie andere Cokatalysatoren gegenüber 1-olefinen", Hamburg Universitet, Klaus Külper (22 March 1985) beskrives katalysatorsystemer omfattende substituerede metallocener og alumoxan.

EP-A1-0 128 046 beskriver en polymerisationsproces, hvor alumoxan og metallocener injiceres separat i en toluenholdig beholder, der efterfølgende tilføjes et overtryk af propylen og ethylen. Et stort overskud af alumoxan benyttes ved denne proces.

En fordel ved det homogene katalysatorsystem omfattende et metallocen og en alumoxan er en meget høj aktivitet, som opnås ved ethylenpolymerisationen. Til forskel fra olefinpolymerer, som fremstilles i nærværelse af konventionelle, heterogene Ziegler-katalysatorer, forekommer der som en væsentlig fordel terminal umættethed i de polymerer, der fremstilles i nærværelse af disse homogene katalysatorer. Ikke desto mindre er disse katalysatorer behæftet med en ulempe, nemlig at

forholdet mellem alumoxan og metallocen er højt, f.eks. af størrelsesordenen 1.000 til 1 op til så højt som 10^6 :1. Sådanne omfangsrige mængder af alumoxan vil kræve omfattende behandling af det opnåede polymerprodukt til fjernelse af det uønskede aluminium. En anden ulempe ved det homogene katalysatorsystem, som også forekommer i forbindelse med de traditionelle, heterogene Ziegler-katalysatorer, er det multiple afgivelsessystem, som kræves til indføring af de enkelte katalysatorkomponenter i polymerisationsreaktoren. En tredje ulempe er den høje pris for alumoxan.

- 10 Det ville være højest ønskeligt at tilvejebringe en metallocenbaseret katalysator, som er kommercielt anvendelig til polymerisation af olefiner, og i hvilken forholdet mellem aluminium og overgangsmetal ligger inden for fornuftige grænser, samt at tilvejebringe en polymerisationskatalysator, som ikke kræver tilstedeværelse af en cokatalysator, hvorved antallet af afgivelsessystemer til indføring af katalysatoren i polymerisationsreaktoren ville blive reduceret.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der en ny olefinpolymerisationskatalysator, der omfatter et metallocen-alumoxan-reaktionsprodukt og er brugbart som en katalysator til olefinpolymerisation, og som navnlig er anvendelig til fremstilling af lav-, middel- og højvægtfyldige polyethylen samt copolymerer af ethylen og α -olefiner med fra 3 til 18 eller flere carbonatomer og/eller diolefiner med op til 18 carbonatomer eller mere.

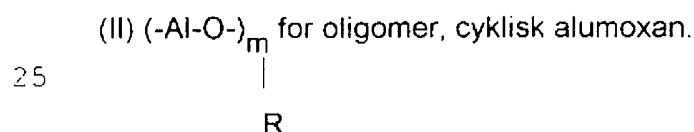
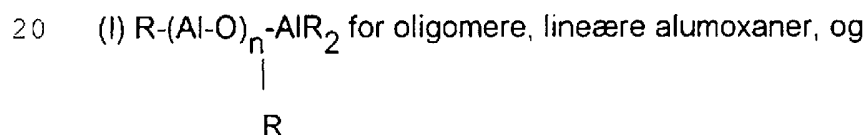
- 25 Olefinpolymerisationskatalysatoren ifølge opfindelsen er kendetegnet ved de i krav 1 angivne træk. I overensstemmelse hermed tilvejebringes en fremgangsmåde til fremstilling af olefinpolymerisationskatalysatoren ifølge opfindelsen, der er ejendommeligt ved det i den kendetegnede del af krav 6 angivne.

Katalysatoren vil polymerisere olefiner ved kommercielt acceptable hastigheder uden nærværelse af det uacceptable overskud af alumoxan, som kræves i det homogene system.

Ved et tredje aspekt af nærværende opfindelse tilvejebringes der en fremgangsmåde til polymerisation af ethylen og andre olefiner samt især homopolymerer af ethylen og copolymerer af ethylen og højere α -olefiner og/eller diolefiner og/eller cykliske olefiner, såsom norbornen, der er
 5 ejendommelig ved det i den kendetegnede del af krav 7 angivne.

De til fremstilling af katalysatoren benyttede metallocener er organometalliske forbindelser, som er cyclopentadienylderivater af gruppe IVB, VB, VIB eller VIII metaller i det periodiske system (66. udgave af
 10 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1985-86) CAS-version) og omfatter mono-, di- og tricyclopentadienyl og deres derivater af overgangsmetallerne. Særligt foretrækkes metallocenkomplekser af gruppe IVB og VB metaller, såsom titan, zirconium, hafnium og vanadium. De til dannelse af Katalysatoren med metallocenerne benyttede alumoxaner er
 15 selv reaktionsprodukter af et aluminiumtrialkyl og vand.

Alumoxaner er velkendte inden for det faglige område og omfatter oligomere, lineære og/eller cykliske alkylalumoxaner, der repræsenteres af formlerne:



hvor n er 1-40, fortrinsvis 10-20, m er 3-40, fortrinsvis 3-20, og R betegner en C_1 - C_8 alkylgruppe, fortrinsvis methyl. Ved fremstilling af alumoxaner ud
 30 fra f.eks. aluminiumtrimethyl og vand opnås der generelt en blanding af lineære og cykliske forbindelser.

Alumoxanerne kan fremstilles på et antal forskellige måder. Fortrinsvis fremstilles de ved at bringe vand i kontakt med aluminiumtrialkyl, som f.eks.
 35 aluminiumtrimethyl, i et passende organisk opløsningsmiddel, såsom benzen eller et alifatisk carbonhydrid. Aluminiumalkylet behandles eksempelvis med

vand i form af et fugtig solvent. Ved en foretrukken fremgangsmåde kan aluminiumalkylet, såsom aluminiumtrimethyl, hensigtsmæssigt kontaktes med et hydratiseret salt, såsom hydratiseret ferrosulfat. Fremgangsmåden omfatter behandling af en fortyndet opløsning af aluminiumtrimethyl i f.eks. 5 toluen med ferrosulfatheptahydrat.

Kort sagt, opnås den nye overgangsmetalholdige olefinpolymerisationskatalysator ifølge den foreliggende opfindelse ved omsætning af et overskud af alumoxan og mindst ét metallocen i nærværelse af et 10 passende solvent. Katalysatoren kan anvendes som eneste katalysator-komponent til polymerisation af olefiner, eller alternativt kan det anvendes sammen med andre katalysatorsystemer, som f.eks. et titanhalogenid-aluminiumalkyl-katalysatorsystem.

15 De almindeligvis carbonhydridopløselige metallocener og alumoxaner omdannes til et relativt carbonhydridopløseligt fast reaktionsprodukt ved at bringe metallocenerne og alumoxanerne i kontakt med hinanden i et passende solvent. Tilsætningsrækkefølgen ved kontakt af metallocenet og alumoxanen kan variere. F.eks. kan metallocenet først sættes til reaktions- 20 beholderen efterfulgt af tilsætningen af alumoxanen; alumoxanen og metallocenet kan samtidig sættes til reaktionsbeholderen; eller alumoxanen kan først tilsættes reaktionsbeholderen efterfulgt af tilsætning af metallocenet. Ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen sættes metallocenet, der er opløst i et egnet, inert carbonhydridsolvent, til en omrørt 25 opløsning af alumoxan.

Fremstilling af metallocen-alumoxan katalysatoren udføres som nævnt ovenfor i et inert solvent, fortrinsvis et carbonhydridsolvent, hvori metallocenet og alumoxanen er opløselige. Foretrukne solventer omfatter 30 mineralolier og forskellige carbonhydrider, som er flydende ved omsætningstemperaturer, og i hvilke de enkelte bestanddele er opløselige. Illustrative eksempler på anvendelige solventer omfatter alkaner, såsom pentan, iso-pentan, hexan, heptan, octan, nonan og lignende; cycloalkaner, såsom cyclopentan, cyclohexan og lignende; og aromater, såsom benzen, 35 toluen, ethylbenzen, diethylbenzen og lignende.

Den faste katalysator, som fremstilles ifølge opfindelsen, er almindeligvis tungtopløselig ved omgivelsestemperaturer i aromatiske solventer, uopløselig i alifatiske solventer og sønderdeles i polære solventer.

- 5 Metalloccnet opløses fortrinsvis i en carbonhydrid, hvori Katalysatoren alumoxanen og metalloccnet i det væsentlige er uopløseligt, såsom pentan. Den anvendte solventmængde kan variere uden uheldig virkning på reaktionen. I overensstemmelse med den foretrukne udførelsesform for opfindelsen er den anvendte solventmængde nok til fuldstændigt at opløse
10 metalloccnet og alumoxanen uafhængigt før tilsætning.

- Metalloccnet og alumoxanen kan tilsættes hurtigt eller langsomt til reaktionsbeholderen. Den under kontakten mellem reaktanterne opretholdte temperatur kan variere meget, som f.eks. fra ca. -78°C til ca. 50°C . Højere
15 eller lavere temperaturer kan også anvendes. Fortrinsvis kontaktes alumoxaner og metalloccner ved en temperatur på 0°C . Reaktionen mellem alumoxanen og metalloccnet er hurtig, og som følge heraf opretholdes reaktionen mellem alumoxanen og metalloccnet i fra ca. 2 til 60 min. Fortrinsvis får reaktionen lov til at forløbe i ca. 15 min ved subambiente
20 temperaturer. Omsætningen af alumoxanen og metalloccnet giver sig tilkende ved en farveændring og dannelse af et præcipitat eller en olie.

- Til enhver tid holdes de enkelte ingredienser såvel som den indvundne katalysator beskyttet mod oxygen og fugt. Reaktionen må derfor udføres i
25 en oxygen- og fugtfri atmosfære og indvindingen ske i en oxygen- og fugtfri atmosfære. Reaktionen udføres derfor fortrinsvis i nærværelse af en inert, tør gas, som f.eks. helium eller nitrogen. Den indvundne, faste katalysator kan opbevares i en nitrogenatmosfære, fortrinsvis ved en subambient temperatur.

- 30 Reaktionsprodukterne af metalloccnet og alumoxanen, som almindeligvis er faste materialer, når det fremstilles i alifatiske solventer, og olier, når det fremstilles i aromatiske solventer, kan indvindes ved en hvilken som helst kendt metode. Det faste materiale kan f.eks. indvindes fra væsken ved
35 vakuumfiltrering eller dekantering. Olierne kan indvindes ved dekantering og efter tørring blive glasagtige faste stoffer. Det indvundne materiale tørres

herefter under en strøm af ren, tør nitrogen, under vakuum eller ved en hvilken som helst anden kendt måde. Det indvundne faste materiale er et katalytisk aktivt materiale.

- 5 Det faste materiale kan nyttigt anvendes ved gasfasepolymerisation, opslæmningspolymerisation eller ved opløsningspolymerisation.

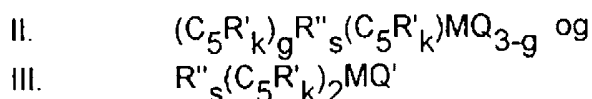
Den mængde alumoxan og metallocen, som nyttigt anvendes til fremstilling af den faste katalysatorkomponent, kan variere over et bredt område. Til
 10 opnåelse af et stabilt fast materiale må molforholdet mellem alumoxan og metallocen være større end 12:1, såsom fra 12:1 til 100:1. Forhold i området 20-40:1 er ønskelige, men større mængder kan anvendes på hensigtsmæssig måde. Det opnåede faste materiale vil have et forhold mellem aluminium og overgangsmetal i området fra 12 til 100 mol aluminium
 15 per mol metal og fortrinsvis fra 12 til 30 mol aluminium per mol metal. Det opnåede faste materiale har fremragende katalytisk aktivitet i forbindelse med olefinpolymerisation samtidig med, at der benyttes væsentlige lavere forhold mellem aluminium og overgangsmetal i sammenligning med homogene systemer, hvorved polymerisationen udføres ved at alumoxan og
 20 metallocen sættes uafhængigt til reaktoren.

Ifølge den foreliggende opfindelse benyttes der mindst en metallocenforbindelse til dannelse af den faste katalysator. Metallocenet, dvs. et cyclopentadienylid, er et metallerivat af en cyclopentadien. De ifølge den
 25 foreliggende opfindelse nyttigt anvendte metallocener indeholder mindst én cyclopentadienring. Metallet udvælges fra gruppe IVB, VB, VIB og VIII metaller, fortrinsvis fra gruppe IVB og VB metaller, især titan, zirconium, hafnium, chrom og vanadium og navnlig titan og zirconium. Cyklopentadienylringen kan være usubstitueret eller indeholde
 30 substituent, som f.eks. en hydrocarbylsubstituent. Metallocenet kan indeholde en, to eller tre cyclopentadienylringe, men to ringe foretrækkes.

De foretrukne metallocener kan gengives ved de generelle formler:



hvor Cp betegner en cyclopentadienylring, M betegner et gruppe IVB, VB, VIB eller VIII overgangsmetal, R betegner en hydrocarbylgruppe eller hydrocarboxy med fra 1 til 20 carbon atomer, X betegner et halogen, og $m = 1-3$, $n = 0-3$, $q = 0-3$, idet summen af $m+n+q$ vil være lig med metallets oxidationstilstand. Metallet er fortrinsvis i højeste oxidationstilstand.



10 hvor $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ betegner et cyclopentadienyl eller et substitueret cyclopentadienyl, alle R' er identiske eller forskellige og betegner hver et hydrogenatom eller et hydrocarbylradikal, såsom et alkyl-, alkenyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylradikal, der indeholder fra 1 til 20 carbonatomer, eller to carbonatomer er sammenføjede til dannelse af en $\text{C}_4\text{-C}_6$ ring, R'' betegner
15 et $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylradikal, et dialkylgermanium- eller -silicium- eller et alkylphosphin- eller -aminradikal, der danner bro mellem to $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ -ringe, Q betegner et hydrocarbylradikal, såsom aryl-, alkyl-, alkenyl-, alkylaryl- eller arylalkylradikal med fra 1-20 carbonatomer, et hydrocarboxyradikal med fra 1-20 carbonatomer eller et halogenatom, og alle Q kan være identiske eller
20 forskellige i forhold til hinanden, Q' betegner et alkylidenradikal med fra 1 til ca. 20 carbonatomer, s er 0 eller 1, g er 0, 1 eller 2, s er 0 når g er 0, k er 4 når s er 1, og k er 5 når s er 0, og M har den ovenfor angivne betydning.

Eksempler på hydrocarbylradikaler er methyl, ethyl, propyl, butyl, amyl, isoamyl, hexyl, isobutyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, cetyl, 2-ethylhexyl, phenyl
25 og lignende.

Eksempler på halogenatomer omfatter chlor, brom, fluor og jod, og blandt disse halogenatomer foretrækkes chlor.

30

Eksempler på hydrocarboxyradikaler er methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, amyloxy og lignende.

Eksempler på alkylidenradikaler er methyliden, ethyliden og propyliden.

35

Illustrative eksempler på metallocener, der repræsenteres af formlen I er dialkylmetallocener, såsom bis-(cyclopentadienyl)titan dimethyl, bis-(cyclopentadienyl)titan diphenyl, bis-(cyclopentadienyl)zirconium dimethyl, bis-(cyclopentadienyl)zirconium diphenyl, bis-(cyclopentadienyl)hafnium dimethyl og -diphenyl, bis-(cyclopentadienyl) titan dineopentyl, bis-(cyclopentadienyl)zirconium dineopentyl, bis-(cyclopentadienyl) titan dibenzyl, bis-(cyclopentadienyl) zirconium dibenzyl, bis-(cyclopentadienyl)vanadium dimethyl; monoalkylmetallocener, såsom bis-(cyclopentadienyl) titan methylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) titan ethylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) titan phenylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) zirconium methylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) zirconium ethylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) zirconium phenylchlorid, bis-(cyclopentadienyl) titan methylbromid, bis-(cyclopentadienyl) methyliodid, bis-(cyclopentadienyl) titan ethylbromid, bis-(cyclopentadienyl)titan ethyliodid, bis-(cyclopentadienyl)titan phenylbromid, bis-(cyclopentadienyl)titan phenyliodid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium methylbromid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium methyliodid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium ethylbromid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium ethyliodid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium phenylbromid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium phenyliodid; trialkylmetallocener, såsom cyclopentadienyl-titan-trimethyl, cyclopentadienyl-zirconium-triphenyl og cyclopentadienyl-zirconium-trineopentyl, cyclopentadienyl zirconium-trimethyl, cyclopentadienyl-hafnium-triphenyl, cyclopentadienyl-hafnium-trineopentyl og cyclopentadienyl-hafnium-trimethyl.

Illustrative, eksempler på II- og III-metallocener, som nyttigt kan anvendes ifølge nærværende opfindelse, er monocyclopentadienyl-titanocener, såsom pentamethylcyclopentadienyl-titan trichlorid, pentaethylcyclopentadienyl-titan trichlorid, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titan-diphenyl, carben repræsenteret af formlen bis-(cyclopentadienyl)titan=CH₂ og derivater af dette reagens, såsom bis-(cyclopentadienyl) -Ti=CH₂•Al(CH₃)₃, (Cp₂TiCH₂)₂, Cp₂TiCH₂CH(CH₃)CH₂, Cp₂Ti-CHCH₂CH₂; substituerede bis-(cyclopentadienyl)titan(IV)-forbindelser, såsom bis-(indenyl)titan diphenyl eller -dichlorid, bis-(methylcyclopentadienyl)titan diphenyl eller -dihalogenid; dialkyl-, trialkyl-, tetraalkyl- og pentaalkylcyclopentadienyl-titan-forbindelser, såsom bis-(1,2-dimethylcyclopentadienyl)titan-diphenyl eller -dichlorid, bis-

(1,2-diethylcyclopentadienyl)titan-diphenyl eller -dichlorid og andre dihalogenidkomplekser; silicium-, fosphin-, amin-, eller carbonbroforbundne cyclopentadienkomplekser, såsom dimethylsilyldicyclopentadienyl-titan-diphenyl eller -dichlorid, methylphosphindicyclopentadienyl-titan-diphenyl eller -dichlorid, methylendicyclopentadienyl-titan-diphenyl eller -dichlorid og andre dihalogenidkomplekser og lignende.

Illustrative eksempler på zirconocener med formelen II eller III, som nyttigt kan anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er pentamethylcyclopentadienyl-zirconium-trichlorid, pentaethylcyclopentadienyl-zirconium-trichlorid, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-diphenyl, alkylsubstituerede cyclopentadiener, såsom bis-(ethylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis(b-phenylpropylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(methylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(cyclohexylmethylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(n-octylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl og halogenalkyl- og dihalogenidkomplekser af ovennævnte; dialkyl-, trialkyl-, tetraalkyl- og pentaalkylcyclopentadiener, såsom bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl samt dihalogenidkomplekser af ovennævnte; silicium-, phosphor- og carbonbroforbundne cyclopentadienkomplekser, såsom dimethylsilyldicyclopentadienyl-zirconium-dimethyl eller -dihalogenid, methylendicyclopentadienyl-zirconium-dimethyl eller -dihalogenid og methylendicyclopentadienyl-zirconium-dimethyl eller -dihalogenid, carbener repræsenteret af formelen $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ og derivater af disse forbindelser, såsom $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Bis-(cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid, bis-(cyclopentadienyl)hafnium-dimethyl, bis-(cyclopentadienyl)vanadium-dichlorid og lignende er illustrative eksempler på andre metallocener.

Polymerisationen kan udføres ved en opløsnings-, opslæmnings- eller gasfasemetode, generelt ved en temperatur i området fra ca. 0°C til 160°C eller endog højere og ved atmosfærisk, subatmosfærisk eller superatmosfærisk trykforhold; og sædvanlige polymerisationshjælpemidler, såsom hydrogen, kan om ønsket anvendes. Det foretrækkes almindeligvis at

anvende katalysatorkompositionerne i en sådan koncentration, at der tilvebringes ca. 0,00005-0,01 vægtprocent, mest fortrinsvis ca. 0,005-0,001 vægtprocent overgangsmetal (100 g metal/g fortyndingsmiddel).

- 5 En opslæmningspolymerisationsproces kan udføres ved sub- eller superatmosfærisk tryk og ved temperaturer i området 40-110°C. Ved opslæmningspolymerisation dannes der en suspension af fast, partikelformig polymer i et væskeformigt polymerisationsmedium, til hvilket der føres ethylen, α -olefincomonomer, hydrogen og katalysator. Den som
10 polymerisationsmedium benyttede væske kan være en alkan eller cycloalkan, såsom butan, pentan, hexan eller cyclohexan, eller en aromatisk carbonhydrid, såsom toluen, ethylbenzen eller xylen. Det benyttede medium bør være væskeformig under polymerisationsforholdene og være forholdsvis inert. Der anvendes fortrinsvis hexan eller toluen.

- 15 Ved en opslæmningsfasepolymerisation er alkylaluminium-indfangningsmidlet fortrinsvis opløst i et egnet solvent, almindeligvis i et inert carbonhydridsolvent, såsom toluen, xylen og lignende, i en molkoncentration på ca. 1×10^{-3} M. Der kan imidlertid anvendes større eller mindre mængder.

- 20 En gasfasepolymerisationsproces udføres ved superatmosfærisk tryk og temperaturer i på området ca. 50°C-120°C. Gasfasepolymerisation kan udføres i et omrørt eller fluidiseret leje af katalysator- og produktpartikler i en trykbeholder, som er indrettet til at tillade separation af produktpartikler
25 fra uomsatte gasser. Thermostaterede ethylen-, comonomer-, hydrogen- og en inert fortyndingsgas, såsom nitrogen, kan indføres eller recirkuleres, således at partiklerne holdes ved en temperatur på 50°C-120°C. Triethylaluminium kan tilsættes efter behov som et indfangningsmiddel for vand, oxygen og andre tilfældigt medførte urenheder. Polymerproduktet kan
30 fjernes kontinuerligt eller semikontinuerligt med en sådan hastighed, at der opretholdes en konstant produktbeholdning i reaktoren.

- Efter polymerisation og deaktivering af katalysatoren kan produktet indvindes ved en hvilken som helst passende foranstaltning. Ved
35 kommerciel fremstilling kan polymerproduktet indvindes direkte fra gasfasereaktoren befriet for restmonomer ved en nitrogenskylning og an-

vendes uden yderligere deaktivering eller katalysatorfjernelse. Den opnåede polymer kan ekstruderes i vand og skæres i pelleter eller andre passende findelte former. Pigmenter, antioxidant og andre additiver, som er kendt inden for det faglige område, kan sættes til polymeren.

5

Molekylvægten af det kan variere over et bredt område, såsom fra så lavt som 500 og op til 2.000.000 eller mere og fortrinsvis fra 1.000 til ca. 500.000.

- 10 Til fremstilling af et polymerprodukt med en snæver molekylvægtsfordeling foretrækkes det kun at benytte et metallocen ved dannelse af den faste katalysator med alumoxan. Til en polymer med bred molekylvægtsfordeling eller bred komponentfordeling benyttes to eller flere metallocener ved dannelse af den faste katalysator.

15

- Det er til mange formål, såsom ekstrusion og støbningsprocesser, højest ønskeligt at råde over polyethylen med bred molekylvægtsfordeling af den unimodale og/eller multimodale type. Sådanne polyethylen udviser fremragende forarbejdelighed, dvs. de kan forarbejdes ved en større
20 produktionshastighed og lavere energibehov, og på samme tid udviser sådanne polymerer smelteflydningsperturbationer i mindre omfang. Disse polyethylen kan opnås ved tilvejebringelse af en katalysatorkomponent, der omfatter mindst to forskellige metallocener, som begge har forskellige propagerings- og termineringshastighedskonstanter for ethylen-
25 polymerisationer. Disse hastighedskonstanter bestemmes let af en almindelig fagmand inden for området.

- Molforholdet mellem metallocenerne, som f.eks. mellem et zirconocen og et titanocen, kan variere inden for et bredt område i disse katalysatorer, og
30 ifølge den foreliggende opfindelse er bredden af Mv.-fordelingen eller graden af ønsket bimodalitet i polymerproduktet den eneste begrænsning af molforholdene. Fortrinsvis vil molforholdet mellem metallocenerne ligge på 1:1 til 100:1, fortrinsvis 1:1 til 10:1.

- 35 Den foreliggende opfindelse tilvejebringer også en fremgangsmåde til fremstilling af polymerer af ethylen og copolymerer af ethylen og α -olefiner

eller diolefiner, jvf. krav 7, som omfatter polyethylen og copolyethylen- α -olefiner. Polymererne opnås direkte ved en enkelt polymerisationsproces, dvs. polymererne opnås i en enkelt reaktor ved samtidig polymerisering af ethylen og copolymerisering af ethylen og en α -olefin, hvorved kostbare blandingsoperationer undgås. Fremgangsmåden til fremstilling af polymererne ifølge den foreliggende opfindelse kan anvendes i forbindelse med andre hidtil kendte blandingsmetoder, f.eks. kan de reaktorblandinger, der fremstilles i en første reaktor, underkastes yderligere blanding i et andet trin ved anvendelse af seriereaktorer.

10

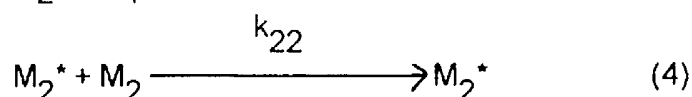
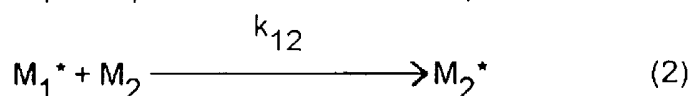
Til fremstilling af polymerer omfatter katalysatoren mindst to forskellige metallocener, som har forskellige comonomerreaktivitetsforhold.

Metallocenernes comonomerreaktivitetsforhold bestemmes generelt ved velkendte metoder, som f.eks. beskrevet i "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman og S.D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) eller "Copolymerization", F.R. Mayo og C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950). Den til bestemmelse af reaktivitetsforhold mest almindeligt anvendte copolymerisationsmodel er f.eks. baseret på følgende ligninger:

20



25



30

hvor M_i betegner et monomermolekyle, som arbitrært betegnes med i (hvor $i = 1, 2$), og M_i^* betegner en vækstpolymerkæde, til hvilken monomeren i er den senest tilknyttede.

35 k_{ij} -Værdierne er hastighedskonstanter for de angivne reaktioner. I dette tilfælde betegner k_{11} den hastighed, hvormed en ethylenenhed indføres i en

vækstpolymerkæde, i hvilken den forudgående indsatte monomerenhed også var ethylen. Reaktivitets hastighederne fremgår som :

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ og } r_2 = k_{22}/k_{21},$$

- hvor k_{11} , k_{12} , k_{22} og k_{21} betegner hastighedskonstanterne for ethylen- (1) eller comonomer (2) -addition til et katalysatorsted, hvor den sidste polymeriserede monomer er ethylen (k_{1X}) eller comonomer (2) (k_{2X}).

- Da der ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles højviskositetspolymerprodukter ved en forholdsvis høj temperatur udgør temperaturen ikke en begrænsende parameter, således som det er tilfældet med de hidtil kendte metallocen/allumoxan-katalysatorer. De heri beskrevne katalysatorsystemer er derfor egnede til polymerisation af olefiner ved opløsnings-, opslæmnings- eller gasfasepolymerisation over et bredt område af temperaturer og tryk. Disse temperaturer kan f.eks. ligge i området fra ca. -60°C til ca. 280°C, navnlig i området fra ca. 0°C til ca. 160°C. De ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse anvendte tryk er velkendte og ligger i området fra ca. 1 til 500 atmosfære, men højere tryk kan anvendes.

- De ved fremgangsmåden ifølge nærværende opfindelse fremstillede polymerer kan forarbejdes til et stort antal forskellige artikler, som det er kendt for homopolymerer af ethylen og copolymerer af ethylen og højere α -olefiner. Opfindelsen illustreres yderligere af nedenstående eksempler.

25 Eksempler

I de følgende eksempler blev grundstofanalyser opnået ved induktivt koblet plasmaemissionsspektroskopi på et Jarrell Ash spektrometer Model 750, fremstillet af Jarrell Ash.

- 30 Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-bis-triflat blev fremstillet ved at opløse 2 g bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl i 100 ml toluen og afkøle til -30°C. Til den afkølede opløsning blev der sat 1,53 g triflinsyre ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Reaktionen blev omrørt i 1 time, og det faste stof blev isoleret ved filtrering. Råproduktet blev rekrystalliseret fra dichlormethan og diethylether til opnåelse af 2,8 g gule prismar, som ved NMR-spektroskopi
35 (Varian XL200) karakteriseres til at være bis-pentamethylcyclopentadienyl-

zirconium-bis-triflat. 1,0 g Af det indvundne kompleks suspenderes i 50 ml toluen under konstant omrøring, og der tilsættes 0,11 g trimethylaluminium. Det faste reaktionsprodukt opløses umiddelbart. Reaktionen fortsættes i 30 min, hvorefter solventet fjernes in vacuo. Det indvundne produkt
5 rekrystalliseres fra toluen-pentan til opnåelse af 0,80 g gule krystaller, som ved proton- og carbon-NMR-spektroskopi (Varian XL200) karakteriseres til at være bis-pentamethylcyclopentadienyl-zirconiummethyl-triflat.

Den benyttede alumoxan fremstilles ved tilsætning af 76,5 g
10 ferrosulfatheptahydrat i 4 portioner med lige lang tid imellem over en 2-timers periode til en hurtig omrørt 2 l-liters rundbundet kolbe, der indeholdte 1 l af en 13,1 vægtprocent opløsning af trimethylaluminium (TMA) i toluen. Kolben blev holdt ved 50°C og under en nitrogenatmosfære. Frembragt methan blev kontinuerligt udluftet. Efter afslutning af tilsætning af
15 ferrosulfatheptahydrat blev kolben fortsat omrørt og holdt ved en temperatur på 50°C i 6 timer. Reaktionsblandingen blev afkølet til stuetemperatur og fik lov til at sætte sig. En klar opløsning, der indeholdte alumoxan, blev fraskilt de uopløselige faste stoffer ved dekantering.

20 I de tilfælde, hvor metallocenet af interesse er let opløseligt i et mættet carbonhydrid, såsom pentan, er det ønskeligt at methylalumoxanen er opløst i samme opløsningsmiddel. Pentanopløsninger af alumoxanen fremstilles ved at koncentrere en toluenopløsning af alumoxanen (der fremstilles som ovenfor) in vacuo til en klar viskøs olie (dvs. hvor det meste af toluenet er
25 fjernet, men før det punkt, hvor der dannes et fast glas). Denne olie ekstraheres med pentan til fjernelse af alle pentanopløselige aluminiumkomponenter. De pentanopløselige komponenter blev fraskilt fra højmolekylære, uopløselige alumoxanoligomerer ved filtrering og analyseret for aluminiumkoncentration ved hjælp af ICPEs.

30

Eksempel 1

Fremstilling af katalysator

Til en 0,5 l reaktionskolbe der indeholdte 1 g bis-
35 (pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid opløst i 75 ml toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 198 ml pentan-

opløsning, der var 0,35 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart, hvilket gav sig tilkende ved dannelse af en uopløselig gul olie. Reaktionskolben blev afkølet til -30°C , og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden ved dekantering, vasket
5 med 30 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,47 g af et glasagtigt fast stof (fast stof I). Forholdet mellem aluminium og zirconium var 33:1.

Polymerisation

Fast stof I (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml
10 trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 4,4 g højvægtfyldig polyethylen.

Eksempel 2

15

Fremstilling af katalysator

Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 0,75 g bis-(penta-methylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl opløst i 50 ml toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 164 ml pentanopløsning,
20 der var 0,35 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart til opnåelse af en gul olie. Reaktionskolben blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden, vasket med 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,3 g af et glasagtigt fast stof (fast stof II). Aluminium:zirconium-forholdet var 32:1.

25

Polymerisation

Fast stof II (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under kon-
30 stant omrøring. Der blev indvundet 5,4 g højvægtfyldig polyethylen.

Eksempel 3

Fremstilling af katalysator

35 Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 1 g bis-(n-butyl-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid opløst i 75 ml af en 20:80-blanding af

toluen og pentan, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 176 ml pentanopløsning af methylalumoxan (0,35 M). Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden ved dekantering, vasket med 20 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,87 g af et glasagtigt fast stof (fast stof III). Aluminium:zirconium-forholdet var 20:1.

Polymerisation

Fast stof III (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml reaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 10 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 8,2 g højvægtfyldig polyethylen.

Eksempel 4

15

Fremstilling af katalysator

Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 0,50 g bis-(cyclopentadienyl)titanmethylchlorid opløst i 75 ml toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 156 ml pentanopløsning, der var 0,35 M med hensyn til methylalumoxan. Der forløb en kemisk reaktion, som gav sig tilkende ved den umiddelbare dannelse af en dyb-rød olie. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i en periode på 1 time. Olien blev fraskilt moderluden ved dekantering, vasket med 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 2,78 g af et glasagtigt, fast stof (fast stof IV). Aluminium:titanforholdet var 20:1.

Polymerisation

Fast stof IV (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 3,8 g højvægtfyldig polyethylen.

Eksempel 5

35 Fremstilling af katalysator

Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 0,71 g bis-(penta-methylcyclopentadienyl)zirconiummethyltriflat opløst i 100 ml toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 97 ml pentanopløsning, der var 0,35 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb
5 umiddelbart, hvilket gav sig tilkende ved dannelse af en uopløselig gul olie. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden ved dekantering, vasket i 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,80 g af et glasagtigt, fast stof (fast stof V). Aluminium:zirconiumforholdet var 68:1.

10

Polymerisation

Fast stof V (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C og under
15 konstant omrøring. Der blev isoleret 3,2 g polyethylen.

Eksempel 6

Fremstilling af katalysator

20 Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 1 g bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid opløst i 60 ml toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 80 ml pentanopløsning, der var 0,79 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart, hvilket gav sig tilkende ved dannelse af en tungtopløselig dyb-
25 rød olie. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden, vasket i 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,95 g af et glasagtigt, fast stof (fast stof VI). Aluminium:titanforholdet var 17:1.

Polymerisation

30 Fast stof VI (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 0,9 g polyethylen.

35

Eksempel 7

Fremstilling af katalysator

- Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 0,75 g bis-(n-butyl-cyclopentadienyl)titandichlorid opløst i 100 ml af en 80:20-blanding af pentan og toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 66 ml pentanopløsning, der var 0,35 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart, hvilket gav sig tilkende ved dannelse af en uopløselig rød olie. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden, vasket i 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 0,75 g af et glasagtigt, fast stof (fast stof VII). Aluminium:titanforholdet var 24:1.

Polymerisation

- Fast stof VII (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under omrøring. Der blev isoleret 3,2 g højvægtfyldig polyethylen.

20 Eksempel 8

Fremstilling af katalysator

- Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 1 g bis-(cyclopentadienyl)titandiphenyl opløst i 100 ml af en 80:20-blanding af pentan og toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur sat 95 ml pentanopløsning, der var 0,79 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart til dannelse af en uopløselig olie. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Olien blev fraskilt moderluden, vasket i 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 0,70 g af et glasagtigt, fast stof (fast stof VIII). Aluminium:titan-forholdet var 17:1.

Polymerisation

- Fast stof VIII (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et

tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 20 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 2,9 g højvægtfyldig polyethylen.

Eksempel 9

5

Fremstilling af katalysator

Til en 0,25 l reaktionskolbe, der indeholdte 0,5 g bis-(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl opløst i 100 ml af en 90:10-blanding af pentan og toluen, blev der under konstant omrøring og ved stuetemperatur
10 sat 63 ml af en pentanopløsning, der var 0,79 M med hensyn til methylalumoxan. Reaktionen forløb umiddelbart, hvilket gav sig tilkende ved dannelse af et offwhite præcipitat. Reaktionsbeholderen blev afkølet til -30°C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Præcipitatet blev indvundet ved filtrering, vasket med 50 ml pentan og tørret in vacuo til opnåelse af 1,9 g af
15 et hvidt fast stof (fast stof IX). Aluminium:zirconium-forholdet var 21,7:1.

Polymerisation

Fast stof IX (0,05 g) blev opløst i 100 ml toluen, injiceret i en 250 ml trykreaktionsbeholder og opvarmet til 80°C . Beholderen blev sat under et
20 tryk på $2,4 \cdot 10^5$ Pa med ethylen og opretholdt i 10 min ved 80°C under konstant omrøring. Der blev isoleret 7,2 g højvægtfyldig polyethylen.

Patentkrav:

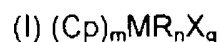
1. Olefinpolymerisationskatalysator, til anvendelse i et efterfølgende polymerisationstrin, k e n d e t e g n e t ved, at det består af et reaktionsprodukt, der kan opnås ved at bringe mindst ét metallocen af et
 5 et overgangsmetal fra det Periodiske Systems Gruppe IV B, V B, VI B eller VIII (66. Udgave af Handbook of Chemistry and Physics, CRC press (1985-1986) CAS-version) i kontakt med alkyl-alumoxan ved en temperatur mellem -78 °C og 50 °C i 2 til 60 minutter, hvilket reaktionsprodukt har et molforhold
 10 mellem aluminium og overgangsmetal på fra 12:1 til 100:1.

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at metallocenet er udvalgt blandt titan-, zirconium-, hafnium- og vanadiummetallocener og blandinger heraf.

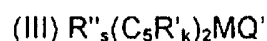
15

3. Katalysator ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem aluminium og overgangsmetal ligger i området 12:1 til 40:1 på molær basis.

20 4. Katalysator ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at metallocenerne udtrykkes ved formlerne:



25 (II) $(C_5R'_k)_gR''_s(C_5R'_k)MQ_{3-g}$



30 hvor Cp betegner en cyclopentadienylring, M betegner en gruppe IVB, VB, VIB eller VIII overgangsmetal, R betegner en hydrocarbylgruppe eller en hydrocarboxygruppe med fra 1 til 20 carbonatomer, X betegner et halogenatom, m = 1-3, n = 0-3, q = 0-3 og summen af m + n + q er lig med oxidationstilstanden for M, $(C_5R'_k)$ betegner et cyclopentadienyl eller et substitueret cyclopentadienyl; alle R' er identiske eller forskellige og
 35 betegner hydrogen eller et hydrocarbylradikal udvalgt blandt alkyl-, alkenyl, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylradikaler, der indeholder fra 1 til 20

carbonatomer, eller 2 carbonatomer er sammenføjet til dannelse af en C₄-C₆ ring, R'' betegner et C₁-C₄ alkylradikal, et dialkylgermanium- eller silicium- eller et alkylphosphin- eller aminradikal, som danner bro mellem 2 (C₅R'_k)-ringe; Q betegner et hydrocarbylradikal udvalgt blandt aryl-, alkyl-, alkenyl-, alkylaryl- eller arylalkylradikaler med fra 1-20 carbonatomer, hydroxycarboxyradikaler med fra 1-20 carbonatomer eller et halogenatom og kan være identisk eller forskellig fra hinanden; Q' betegner et alkylidenradikal med fra 1 til 20 carbonatomer; s er 0 eller 1, g er 0, 1 eller 2, s er 0 når g er 0, k er 4 når s er 1, og k er 5 når s er 0.

10

5. Katalysator ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at metallocenerne er udvalgt blandt bis-(cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium methylchlorid, bis-(cyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(methylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, bis-(methylcyclopentadienyl)zirconium-methylchlorid, bis-(methylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, bis-(pentaethylcyclopentadienyl)zirconium-methylchlorid, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid, bis-(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-methylchlorid, bis-(n-butylcyclopentadienyl)zirconium-dimethyl, bis-(cyclopentadienyl)titan-diphenyl, bis-(cyclopentadienyl)titan-dichlorid, bis-(cyclopentadienyl)titan-methylchlorid, bis-(cyclopentadienyl)titan-dimethyl, bis-(methylcyclopentadienyl)titan-diphenyl, bis-(methylcyclopentadienyl)titan-dichlorid, bis-(methylcyclopentadienyl)titan-diphenyl, bis-(methylcyclopentadienyl)titan-methylchlorid, bis-(methylcyclopentadienyl)titan-dimethyl, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titan-dichlorid, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titan-diphenyl, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titan-methylchlorid, bis-(pentamethylcyclopentadienyl)titan-dimethyl, bis(n-butyl-cyclopentadienyl)titan-diphenyl, bis-(n-butylcyclopentadienyl)titan-dichlorid og blandinger deraf.

6. Fremgangsmåde til fremstilling af en olefinpolymerisationskatalysator, k e n d e t e g n e t ved, at der foretages en reaktion mellem (1) mindst ét metallocen af et overgangsmetal fra det Periodiske Systems Gruppe IV B, V B, VI B eller VIII (66. udgave af

35

- Handbook of Chemistry and Physics, CRC press (1985-1986) CAS-version) i et opløsningsmiddel i tilstrækkelig mængde til at opløse metallocenet, og (2) alkyl-alumoxan i et opløsningsmiddel i tilstrækkelig mængde til at opløse alkylalumoxanen, ved et molforhold mellem aluminium og overgangsmetal på fra 12:1 til 100:1 ved en temperatur mellem -78 °C og 50 °C i 2 til 60 min., således at der dannes en olie eller et bundfald.

7. Fremgangsmåde til polymerisering og copolymerisering af olefiner og i særdeleshed af ethylen eller copolymerer af ethylen og alpha-olefiner eller diolefiner, k e n d e t e g n e t ved, at monomererne polymeriseres i nærvær af en katalysator fremstillet i et forudgående reaktionstrin, hvilken katalysator er ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 5 eller fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 6.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren anvendes i en sådan mængde, så der tilvejebringes fra 0,00005 til 0,01 vægt-% overgangsmetal i forhold til det polymeriserede produkt.