NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **309866** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 F 4/646, 10/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19951267	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1993.09.30, PCT/US93/09377
(22) Inng. dag	1995.03.31	(85) Videreføringsdag	1995.03.31
(24) Løpedag	1993.09.30	(30) Prioritet	1992.10.02, US, 955600
(41) Alm. tilgj.	1995.05.31		
(45) Meddelt dato	2001.04.09		

(71) Patenthaver The Dow Chemical Co, P.O. Box 1967, Midland, MI 48640, US
(72) Oppfinner Brian W. S. Kolthammer, Lake Jackson, TX, US
John C. Tracy, Lake Jackson, TX, US
Robert S. Cardwell, Lake Jackson, TX, US
Robert K. Rosen, Sugar Land, TX, US
(74) Fullmektig Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Homogene katalysatorkomplekser på bærer, for olefinpolymerisasjon, fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse derav**

(56) Anførte publikasjoner EP 418044, WO 9205203

(57) Sammendrag

Et katalysatorkompleks omfattende et cyklopentadienylderivat inneholdende et metall i gruppe 4, på en bærer som omfatter et aluminiumoksan omsatt med silisiumdioksyd, viser forbedret motstandsdyktighet overfor katalysatorforgiftning. Det understøttede katalysatormateriale er spesielt egnet for fremstilling av homogene etylen-polymerer og -kopolymerer med snever molekylvektfordeling. Oppfinnelsen innbefatter videre fremgangsmåten for fremstilling av de understøttede katalysatormaterialer og anvendelse av dem som olefin-polymeriseringskatalysatorer. Katalysatorbæreren fremstilles ved at silisiumdioksyd bringes i kontakt med et aluminiumoksan, fortrinnsvis enten metylaluminiumoksan eller modifisert metylaluminiumoksan.

Oppfinnelsen angår aktivert homogent katalysatorkompleks på bærer, egnet for homopolymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen og minst én C_3-C_{18}-olefinmonomer under dannelse av en etylenpolymer med snever molekylvektfordeling, så vel som fremgangsmåter for fremstilling av disse katalysatorer, og anvendelse av en katalysator som beskrevet ifølge oppfinnelsen. Mer spesielt angår oppfinnelsen en homogen trekomponent-katalysator på bærer, og som er egnet for fremstilling av etylenpolymerer og -kopolymerer.

De moderne metoder for katalysering av polymerisering av alfaolefiner under anvendelse av en overgangsmetall-katalysator ble først beskrevet generelt av Ziegler, Natta, og av forskere ved Phillips Petroleum. Skjønt det i tidens løp er blitt utviklet sterkt forbedrede polymeriseringsmetoder, gir disse katalysatorer fremdeles heterogene polymertyper, det vil si at polymeriserings-reaksjonsproduktet er en kompleks blanding av polymerer, med en forholdsvis vid molekylvektfordeling. Denne vide fordeling av molekylvekter har en virkning (vanligvis skadelig) på polymerenes fysiske egenskaper.

Molekylvektfordelingen (MWD) eller polydispergerbarheten er en kjent variabel for polymerer, som er beskrevet som forholdet mellom vektmidlere molekylvekt (Mw) og antallsmidlere molekylvekt (Mn) (d.v.s. (Mw/Mn), parametre som kan måles direkte, for eksempel ved hjelp av gelgjennomtrengingskromatografiteknikker. MWD kan også beregnes omtrentlig ved hjelp av I_{10}/I_2-forholdet, som beskrevet i ASTM D-1238. I_{10}/I_2-forholdet er også en indikator for skjærkraft-følsomheten og bearbeidbarheten for etylenpolymerer. Lavdensitets-polyetylener (LDPE) har typisk et høyere I_{10}/I_2-forhold enn lineære lavdensitets-polyetylener (LLDPE) eller ultra-lavdensitets-polyetylener (ULDPE) og er lettere å smeltebearbeide i fabrikasjonsutstyr.

I det siste er det blitt presentert etylenpolymerer med snever MWD. Disse polymerer er blitt fremstilt under anvendelse av en såkalt "enkeltsted-katalysator".

I EP 0 416 815, er det beskrevet visse komplekser med tvungen geometri, som omfatter en spennings-bevirkende delokalisert pi-bundet del og metaller i gruppene 4-10 i det

periodiske system. Slike blandinger dannet katalysatorer i nærvær av aktiverende ko-katalysatorer så som metylaluminiumoksan, aluminiumalkylforbindelser, aluminiumhalogenider, aluminiumalkylhalogenider, Lewis-syrer, ammoniumsalter, ikke-innvirkerende oksydasjonsmidler og blandinger av disse.

I US-patent 5 026 798 og 5 055 438 ble det også anvendt visse metallocen-forbindelser av metaller i gruppe 4, med en heteroatom-ligand, i kombinasjon med aluminiumoksaner som olefin-polymeriseringskatalysatorer.

I EP 0 418 044, er det beskrevet visse kationiske derivater av de forannevnte katalysatorer med tvungen geometri, som olefinpolymeriseringskatalysatorer. Disse kationiske katalysatorer har utmerket katalytisk aktivitet, men de er uheldigvis følsomme i en uønsket grad overfor polare forurensninger som finnes i olefin-monomerene, polymeriseringsblandingen eller selv i polymeriseringsreaktoren, og som virker som katalysatorgifter. Når de polare forurensninger er tilstede, har katalysatorenes levetid vært begrenset, og molekylvekten for de resulterende polymerer er blitt redusert. Det er således nødvendig med spesiell håndtering for fjerning av slike polare forurensninger.

Trialkylbor-, trialkylaluminium- og aluminiumoksanforbindelser er blitt anvendt for fjerning av katalysatorgifter fra biscyklopentadienyl-holdige olefinpolymeriseringskatalysatorer. Slike hjelpestoffer har vist seg å være ineffektive ved bekjempelse av hemming eller forgiftning av de kationiske katalysatorer, og de kan faktisk innvirke på den ønskede katalytiske polymeriseringsprosess. I J. Am. Chem. Soc. 113, 8570-8571 (1991) er det for eksempel blitt rapportert at anvendelse av aluminiumoksaner i kombinasjon med biscyklopentadienyl-holdige kationiske olefinpolymeriseringskatalysatorer resulterer i skadelig vekselvirkning med katalysatoren for propylen-polymeriseringer. Katalysatorforgiftning er et problem, spesielt for kationiske katalysatorer.

Det er følgelig et behov for nye eller forbedrede organometall-katalysatormaterialer, spesielt homogene katalysatormaterialer på bærer, som (1) er motstandsdyktige overfor virkningene av polare forurensninger og andre katalysatorgif-

ter, og som (2) har forlenget katalysator-levetid og forbedrede polymeriseringseffektiviteter.

Det er dessuten behov for nye eller forbedrede organometall-katalysatormaterialer, spesielt homogene katalysatormaterialer, som kan anvendes enten ved gassfase-olefinpolymeriseringsreaksjoner, oppslemnings-olefinpolymeriseringsreaksjoner eller løsnings-olefinpolymeriseringsreaksjoner. De kationiske katalysatorer er kjent for å være meget godt egnet ved løsningspolymeriseringer, men de anses vanligvis som mindre godt egnet ved oppslemnings-polymeriseringer, og av enda mindre verdi ved gassfase-polymeriseringer.

Det er blitt forsøkt forskjellige teknikker for å overvinne katalysatorenes lave polymeriserings-virkninger. For eksempel er alkylaluminiumoksan-kokatalysatorer blitt innarbeidet i molare forhold større enn 500:1 i forhold til organometall-katalysatorforbindelsen (Chien et al., J. Pol. Sci., del A, 26, 2639 (1987)). Andre har forsøkt drastiske polymeriseringsbetingelser (f.eks. meget høye reaksjonstrykk) for forbedring av polymeriseringshastigheter og -effektiviteter. Slike forsøk er illustrert i EP 0 260 999. I WO 91/09882, er det blitt rapportert at metallocen-aluminiumoksan-katalysatorer danner polymerer med generelt lavere molekylvekt og komonomer-innlemming enn ønskelig. Denne patentsøknad beskriver videre at det vil være ønskelig å understøtte kationiske komplekser uten anvendelse av en aluminiumoksan- eller alkylaluminium-kokatalysator.

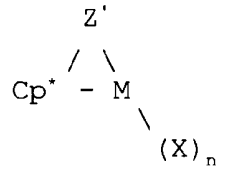
Det er følgelig også behov for en olefinpolymeriseringskatalysator som kan anvendes for mer effektiv og kraftigere kopolymerisering av etylen med høyere alfa-olefiner, f.eks. alfa-olefiner med 3-18 karbonatomer. I praksis fremstilles de kommersielle kopolymerer under anvendelse av alfa-olefinmonomerer med 3-8 karbonatomer (d.v.s. propylen, buten-1, heksen-1, okten-1 og 4-metyl-1-penten) på grunn av den lave hastighet for reaktivitet og innlemming av alfa-olefinene med større karbonkjeder, på grunn av at de tradisjonelle Ziegler-katalysatorer ikke har effektiv eller sterk virkning når det gjelder innlemming av komonomerene med lengre kjede, i polymeren. Det er et behov for en olefinpolymeriserings-katalysator som effektivt kan innlemme en stor grad av olefiner med

lengre kjede i en kopolymer-kjede og gi et polymer-produkt som har snever molekylvektfordeling og er homogent når det gjelder forgrening. Egenskapene og fordelene med homogene kopolymerer er beskrevet i US-patent 3 645 992.

Patenter og publikasjoner som gjenspeiler vinyladdisjonspolymeriserings-teknologien, spesielt når det gjelder olefin-polymerisering, innbefatter US-patenter nr. 4 808 561, 4 935 397, 4 937 301, 4 522 982, 5 026 798, 5 057 475, 5 055 438, 5 064 802, og 5 096 867; Europeiske Patentpublikasjoner nr. 0 129 368, 0 260 999, 0 277 004, 0 416 815, 0 420 431, og Internasjonale Patentpublikasjoner nr.: WO 91/04257, WO 91/14713, og WO 92/00333.

Foreliggende oppfinnelse omfatter aktivert homogent katalysatorkompleks på bærer, egnet for homopolymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen med minst én C_3-C_{18}-olefinmonomer under dannelse av en etylenpolymer med snever molekylvektfordeling, kjennetegnet ved at katalysatorkomplekset omfatter

(a) et organometall-kompleks med formel I



hvor

M er et metall i gruppe 4 i elementenes periodiske system,

Cp* er en cyklopentadienylgruppe bundet på en η^5-bindingsmåte til M, eller en slik cyklopentadienylgruppe substituert med fra én til fire substituenter valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl, halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to substituenter tilsammen gir Cp* en kondensert ringstruktur,

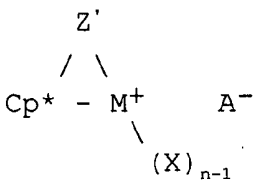
Z' er en divalent del som ikke er en cyklopentadienylgruppe eller substituert cyklopentadienylgruppe, idet delen har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, og

X uavhengig ved hver forekomst er en anionisk ligandgruppe med opp til 50 atomer som ikke er hydrogen, og X ikke er en cyklopentadienyl- eller substituert cyklopentadienyl-

gruppe, og

n er 1 eller 2, avhengig av valensen av M;

(b) en forbindelse eller et kompleks som kan omdanne organometall-komplekset (a) til et kationisk kompleks med formel II

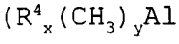


hvor

Cp*, Z', M, X og n er som definert ovenfor, og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion, og

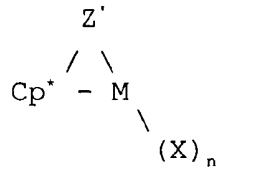
(c) en katalysatorbærer i kontakt med (a) og (b), idet katalysatorbæreren omfatter silisiumdioksyd omsatt med et modifisert metylaluminiumoksan med formelen



hvor R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_{10}-hydrokarbyl, x er fra 0 til 1, y er større enn 0 og inntil 1 og n er et helt tall på fra 3 til 25.

Videre beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av et katalysatormateriale på bærer, kjennetegnet ved at den omfatter trinnene

(a) det fremstilles et organometall-kompleks med formel I



hvor

M er et metall i gruppe 4 i det periodiske system,

Cp* er en cyklopentadienylgruppe bundet på en η^5-bindingsmåte til M, eller en slik cyklopentadienylgruppe substituert med fra én til fire substituenter valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl, halogen, hydrokarbyl-

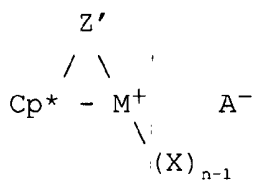
oksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to substituenter tilsammen gir Cp* en kondensert ringstruktur,

Z' er en divalent del som ikke er en cyklopentadienylgruppe eller substituert cyklopentadienylgruppe, idet delen har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen,

X uavhengig ved hver forekomst er en anionisk ligandgruppe med opp til 50 atomer som ikke er hydrogen, og X ikke er en cyklopentadienyl- eller substituert cyklopentadienylgruppe, og

n er 1 eller 2, avhengig av valensen av M;

(b) (a) omsettes med en forbindelse eller et kompleks som kan omdanne organometall-komplekset (a) til et kationisk kompleks med formel II



hvor

Cp*, Z', M, X og n er som definert med hensyn til ovennevnte formel I, og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion, og

(c) produktet fra (b) bringes i kontakt med en katalysatorbærer som omfatter silisiumdioksyd omsatt med et modifisert metylaluminiumoksan med formelen

$$(R^4_x(CH_3)_yAlO)_n$$

hvor R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_{10}-hydrokarbyl, x er fra 0 til 1, y er større enn 0 og inntil 1 og n er et helt tall på fra 3 til 25.

Til slutt omhandler oppfinnelsen anvendelse av en katalysator som beskrevet i oppfinnelsens krav 1-7 for polymerisering av diolefin eller en blanding av disse.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer nye og fordelaktige katalysatormaterialer på bærer, nye og fordelaktige bærere for katalysatormaterialer, en fremgangsmåte for

fremstilling av katalysatormaterialer på bærer, og anvendelse av disse nye understøttede katalysatormaterialer. De nye og fordelaktige bærere fremstilles ved at silisiumdioksyd bringes i kontakt med et modifisert metylaluminiumoksan. De nye og fordelaktige understøttede katalysatormaterialer kombinerer disse bærere med mange forskjellige organometall-katalysatormaterialer, innbefattende for eksempel katalysatorkomplekser med tvungen geometri og metallocen-katalysatorer. Olefiner kan polymeriseres med fordel under anvendelse av disse nye understøttede homogene katalysatormaterialer, særlig etylen-homopolymerer og -kopolymerer. Langkjedede olefiner kan også med fordel kopolymeriseres med kortkjedede olefiner under anvendelse av disse nye understøttede homogene katalysatormaterialer. De nye understøttede homogene katalysatormaterialer er dessuten egnet ved løsnings-polymerisering, oppslemnings-polymerisering og gassfase-polymerisering av olefiner.

De understøttede organometall-katalysatormaterialer ifølge den foreliggende oppfinnelse: (a) er motstandsdyktige overfor virkningene av katalysatorgifter, (b) har forlenget katalysator-levetid og forbedrede polymeriserings-effektiviteter, spesielt når det gjelder polymerisering av langkjedede olefin-monomerer, (c) kan anvendes til tilveiebringelse av kopolymerer, spesielt polyolefin-kopolymerer, terpolymerer o.s.v., som har snever molekylvektfordeling, (d) gir effektiv innlemming av langkjedede monomerer, spesielt høyere alfa-olefinmonomerer, i olefiniske polymerer slik at fordelingen av langkjedede monomerer i den resulterende polymer er homogen både med hensyn til molekylvektfordelingen og fordelingen av de langkjedede monomerer i polymerkjeden, og (e) de nye understøttede organometall-katalysatormaterialer er ikke begrenset til noen spesiell polymeriseringsprosess, men de kan anvendes ved gassfase-polymerisering, oppslemnings-polymerisering eller løsnings-polymerisering av olefiner.

Det vil nå bli angitt en del definisjoner.

Alle henvisninger til det periodiske system i det foreliggende henviser til Det periodiske system, publisert og beskyttet av CRC Press, Inc., 1989. Hver henvisning til en gruppe eller grupper er til gruppen eller gruppene slik de

gjenspeiles i dette periodiske system, under anvendelse av IUPAC-systemet for nummerering av grupper.

Gruppe eller grupper - Hver henvisning til en gruppe eller grupper er til gruppen eller gruppene under anvendelse av IUPAC-systemet for nummerering av grupper av elementer.

MAO - alle henvisninger er til metylaluminiumoksan.
MMAO - alle henvisninger er til modifisert metylaluminium-oksan.

Ikke-koordinerende anion - alle henvisninger er til et anion som ikke kompleksbindes eller koordineres med organometall-komplekset av komponent (a), beskrevet nedenfor, eller som bare svakt koordineres med dette, idet det er tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av en nøytral Lewis-base. Et ikke-koordinerende, forenlig anion angir spesifikt et forenlig anion som, når det funksjonerer som et ladningsbalanserende anion i katalysatormaterialet ifølge oppfinnelsen, ikke overfører en anionisk substituent eller fragment av denne til en kationisk forbindelse av komponent (a), hvorved det dannes et nøytralt fire-koordinat-metallocen og et nøytralt metall-biprodukt.

Homogent katalysatorkompleks - alle henvisninger angir en katalysator som gir et polymeriseringsprodukt som har snever molekylvektfordeling, og for kopolymerer, en tilfeldig fordeling av komonomer-molekyler langs polymerskjelettet, og er homogene molekyler imellom når det gjelder deres komonomer-innhold.

Ziegler-katalysator - alle henvisninger angir kompleks som vanligvis fås av titanhalogenid og et metallhydrid eller et metallalkyl. Disse komplekser og fremgangsmåter for fremstilling er beskrevet i US-patenter 4 302 565, 4 302 566, 4 303 771, 4 395 359, 4 405 495, 4 481 301 og 4 562 169. Disse katalysatorer virker vanligvis ved atmosfæretrykk og kan anvendes til polymerisering av etylen til lineært polyetylen.

Egnede organometall-komplekser for anvendelse i det foreliggende innbefatter fortrinnsvis komplekser tvungen geometri, hvorav én type også er kjent som bro-sammenknyttede monocyklopentadienyl-metallkatalysatorer. Eksempler på slike komplekser og fremgangsmåter for fremstilling av dem er beskrevet i US-patentsøknad nr. 07/545 403, US-patentsøknad nr. 545 403, US-patentsøknad nr. 547 718, US-patentsøknad nr. 702 475, US-patentsøknad nr. 876 268, og US-patentsøknad nr. 08/008 003, så vel som US-patenter: 5 055 438, 5 057 475, 5 096 867, 5 064 802 og 5 132 380.

De forannevnte katalysatorer kan videre beskrives som omfattende et metallkoordinasjonskompleks, CG, som omfatter et metall, M, i gruppe 4 i det periodiske system, og en delokalisert π-bundet del substituert med en tvangsbevirkende del, idet komplekset har tvungen geometri rundt metallatomet, og videre under forutsetning av at når det gjelder slike komplekser som omfatter mer enn én delokalisert, substituert π-bundet del, er bare én av disse for hvert metallatom i komplekset en syklisk, delokalisert, substituert π-bundet del.

Med betegnelsen "tvungen geometri" anvendt i det foreliggende menes at metallatomet i metallkoordinasjonskomplekset er tvunget til større eksponering av det aktive katalysatorsted på grunn av at én eller flere substituenter på den delokaliserte π-bundne del danner en del av en ringstruktur innbefattende metallatomet, hvor metallet både er bundet til en kovalent nabo-del og holdes i tilknytning til gruppen som er bundet med den delokaliserte binding, via en η^5- eller annen π-bindings-vekselvirkning. Det må være klart at hver respektiv binding mellom metallatomet og bestanddel-atomene i den π-bundne del ikke behøver være ekvivalent. Det vil si at metallet kan være symmetrisk eller usymmetrisk π-bundet til disse.

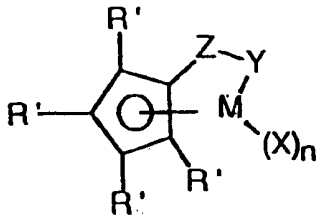
Geometrien for det aktive metallsted i de foretrukkede substituerte monocyklopentadienylgruppe-holdige komplekser med tvungen geometri er videre definert som følger. Centroiden i den substituerte cyklopentadienyl-gruppe kan defineres som gjennomsnittet av de respektive X-, Y- og Z-koordinater i atomsentrene som utgjør cyklopentadienyl-ringen. Vinkelen,

som utgjøres ved metallsenteret mellom centroiden i cyklopentadienyl-ringen og hver annen ligand i metallkomplekset, kan lett beregnes ved hjelp av standardteknikker for enkeltkrystall-røntgendiffraksjon. Hver av disse vinkler kan øke eller minke, avhengig av molekylstrukturen av metallkomplekset med tvungen geometri. De komplekser hvor én eller flere av vinklene er mindre enn i et liknende, sammenliknbart kompleks som bare er forskjellig ved at den tvangsbevirkende substituent er erstattet av hydrogen, har tvungen geometri for den foreliggende oppfinnelses formål. Vinkelen, som er vinkelen som dannes mellom centroiden i den substituerte cyklopentadienylgruppe M og substituenten som er knyttet til M, og cyklopentadienyl-gruppen, er mindre enn i et sammenliknbart kompleks hvor substituenten er hydrogen og mangler en binding til cyklopentadienyl-gruppen. Monocyklopentadienyl-metallkoordinasjonskomplekser som anvendes ifølge den foreliggende oppfinnelse, har fortrinnsvis en slik tvungen geometri at den minste vinkel er mindre enn 115°, mer foretrukket mindre enn 110°, mest foretrukket mindre enn 105°. Det er meget foretrukket at den gjennomsnittlige verdi av alle bindingsvinkler også er lavere enn i det sammenliknbare kompleks.

Eksempler på delokaliserte π-bundne deler innbefatter Cp^* som definert i det følgende. Eksempler på tvangsbevirkende deler innbefatter -Z'- eller -Z-Y- som definert i det følgende, så vel som difunksjonelle hydrokarbyl- eller silylgrupper, blandinger av disse og blandinger av de forannevnte med en nøytral toelektrondonor-ligand valgt fra gruppen som består av OR^*, SR^*, NR^*_2 eller PR^*_2, hvor R^* er som definert i det følgende. Foretrukkede metaller er metaller i gruppe 4, idet titan er mest foretrukket.

Det skal bemerkes at når den tvangsbevirkende del omfatter en nøytral toelektrondonor-ligand, er bindingen mellom denne og M en koordinert kovalent binding. Det skal også bemerkes at komplekset kan eksistere som en dimer eller høyere oligomer. En nøytral Lewis-base, så som en eter- eller aminforbindelse, kan også være forbundet med komplekset, hvis ønskelig, men dette er vanligvis ikke foretrukket.

Slike metallkoordinasjonskomplekser svarer fortrinnsvis til formelen III:



(III)

hvor R' i hvert tilfelle uavhengig er valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl, halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to hydrokarbyl-substituenter sammen gir Cp* en kondensert ringstruktur, eller et divalent derivat derav;

X i hvert tilfelle uavhengig er en anionisk ligandgruppe valgt fra gruppen som består av hydrid, halogen, alkyl, aryl, silyl, germyl, aryloksy, alkoksy, amid, siloksy, og kombinasjoner av disse med opp til 20 atomer som ikke er hydrogen,

Y er en divalent ligandgruppe valgt blant nitrogen, fosfor, oksygen og svovel og har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, idet Y er bundet til Z og M gjennom nitrogenet, fosforet, oksygenet eller svovelet;

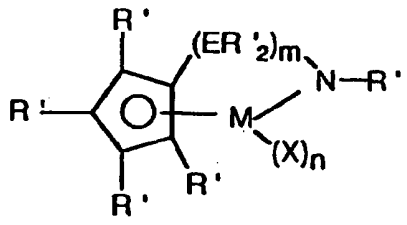
M er et metall i gruppe 4, særlig titan;

Z er SiR^*_2, CR^*_2, $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, GeR^*_2 eller BR^* hvor:

R^* i hvert tilfelle uavhengig er valgt fra gruppen som består av hydrogen, alkyl, aryl, silyl, halogenert alkyl, halogenerte arylgrupper med opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, og blandinger av disse,

n er 1 eller 2.

Mest foretrukkede metallkoordinasjonskomplekser svarer til formelen (IV):



(IV)

hvor:

M er titan bundet på en η^5-bindingsmåte til cyklopentadienylgruppen;

R' i hvert tilfelle er uavhengig valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl, halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 10 karbon- eller silisiumatomer, eller to R'-grupper i cyklopentadienylstrukturen danner en kondensert ring;

E er silisium eller karbon;

X i hvert tilfelle uavhengig er valgt blant hydrid, halogen, alkyl, aryl, aralkyl, aryloksy og alkoksy med opp til 10 karbonatomer;

m er 1 eller 2; og

n er 1 eller 2.

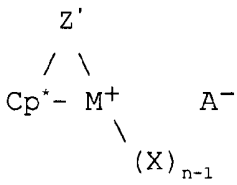
Eksempler på de ovennevnte mest foretrukkede metallkoordinasjonskomplekser innbefatter komplekser hvor R' på amidgruppen er valgt blant metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, (innbefattende alle isomerer av propyl-, butyl-, pentyl-, heksylgruppene), norbornyl, benzyl, fenyl o.s.v.; cyklopentadienylgruppen er cyklopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, fluorenyl, oktahydrofluorenyl o.s.v.; R' på de forannevnte cyklopentadienylgrupper i hvert tilfelle er hydrogen, metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, (innbefattende isomerer), norbornyl, benzyl, fenyl o.s.v.; og X er klor, brom, jod, metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, (innbefattende isomerer), norbornyl, benzyl, fenyl o.s.v.

Spesifikke meget foretrukkede forbindelser innbefatter: (tert.-butylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandimetyl, (tert.-butylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandibenzyl, (tert.-butylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandimetyl, (tert.-

butylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopenta-dienyl)dimetylsilantitan-dibenzyl, (metylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetyl-silantitandimetyl, (metylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadie-nyl)-dimetylsilantitandibenzyl, (fenylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandimetyl, (fenylamid)(tetra-metyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandibenzyl, (benzyl-amid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitan-dimetyl, (benzylamid)(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)dimetyl-silantitandibenzyl, (tert.-butylamid)(η^5-cyklopentadienyl)-1,2-etandiyltitandimetyl, (tert.-butylamid)(η^5-cyklopentadie-nyl)-1,2-etandiyltitandibenzyl, (tert.-butylamid)(η^5-cyklo-pentadienyl)dimetylsilantitandimetyl, (tert.-butylamid)(η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandibenzyl, (metylamid)(η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandimetyl, (t-butylamid)-(η^5-cyklopentadienyl)dimetylsilantitandibenzyl, (t-butyl-amid)-indenyldimetylsilantitandimetyl, (t-butylamid)indenyldimetyl-silantitandibenzyl, (benzylamid)indenyldimetylsilantitan-dibenzyl; og de tilsvarende zirkonium- eller hafnium-koordinasjonskomplekser.

Kompleksene kan fremstilles ved at en metall-reaktant med formelen: $MX_nX'_2$, hvor M, X og n er som definert tidli-gere, og X' er en egnet utgående gruppe, særlig halogen, bringes i kontakt med et dobbelt metallderivat, med et metall i gruppe I, eller et dobbelt Grignard-derivat av en forbin-delse som er en kombinasjon av den delokaliserte π-bindings-gruppe med den tvangsbevirkende del, særlig C-Cp-Z'-M', hvor M' er metallet i gruppe I eller Grignard-forbindelsen, til-knyttet. Reaksjonen utføres i et egnet løsningsmiddel, og saltet eller annet biprodukt fraskilles. Egnede løsnings-midler for anvendelse ved fremstilling av metallkompleksene er alifatiske eller aromatiske væsker så som cykloheksan, metylcykloheksan, pentan, heksan, heptan, tetrahydrofuran, dietyleter, benzen, toluen, xylen, etylbenzen o.s.v., eller blandinger av disse. Denne teknikk er beskrevet i EP 0 416 815.

Ioniske, aktive katalysatorforbindelser, som dannes ved blanding av (a) som definert ovenfor, og (b) som definert i det foreliggende, svarer fortrinnsvis til formelen (II)



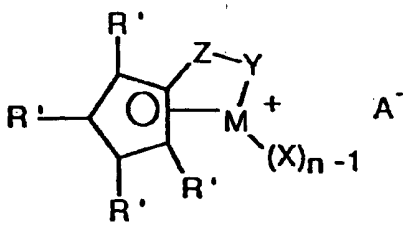
(II)

hvor:

Cp*, Z', M, X og n er som definert med hensyn til ovennevnte formel I, og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion.

Foretrukkede ioniske katalysatorer svarer til formelen (V):



(V)

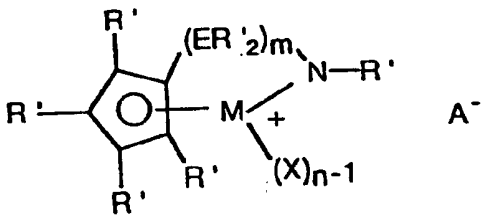
hvor:

R', Z, Y, M, X og n er som definert i forbindelse med foregående formel (III),

og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion.

Mest foretrukkede ioniske katalysatorer svarer til formelen VI:



(VI)

hvor:

R', E, M, N, m og n er som definert i forbindelse med tidligere formel (IV), og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion.

Én fremgangsmåte for fremstilling av disse ioniske

katalysatorer innbefatter blanding av:

a_1) det tidligere beskrevne metallkoordinasjonskompleks inneholdende minst én substituent som vil kombineres med kationet i en andre komponent, og

b_1) minst én andre komponent som er et salt av en Brönsted-syre og et ikke-koordinerende forenlig anion.

Mer spesielt kan det ikke-koordinerende forenlige anion av Brönsted-syresaltet omfatte et enkelt, ikke-nukleofilt koordinasjonskompleks omfattende en ladnings-bærende metall- eller ikkemetall-kjerne. Foretrukkede anioner omfatter aluminium, silisium, bor eller fosfor.

Foretrukkede metallkomplekser for ovennevnte reaksjon er slike som inneholder minst én hydrid-, hydrokarbyl- eller substituert hydrokarbylgruppe. Reaksjonen utføres i en inert væske så som tetrahydrofuran, C_{5-10}-alkaner eller toluen.

Forbindelser som er egnet som en andre komponent (b) ved ovennevnte fremstilling av de ioniske katalysatorer i trinn b_1), vil omfatte et kation, som er en Brönsted-syre som kan donere et proton, og anionet A^-. Foretrukkede anioner er slike som inneholder et enkelt koordinasjonskompleks omfattende en kjerne som bærer en negativ ladning, hvilket anion kan stabilisere den aktive katalysatorforbindelse (metallkationet) som dannes når de to komponenter blandes. Anionet bør dessuten være tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av olefiniske, diolefiniske og acetylenisk umettede forbindelser eller andre nøytrale Lewis-baser så som etere, nitriler og liknende. Forbindelser inneholdende anioner som omfatter koordinerings-komplekser inneholdende et enkelt kjerneatom, er selvfølgelig velkjente, og mange, spesielt slike forbindelser som inneholder et enkelt boratom i aniondelen, er kommersielt tilgjengelige. I lys av dette er salter som inneholder anioner omfattende et koordinasjonskompleks som inneholder et enkelt boratom, foretrukket.

Annen-komponenter (b) som omfatter bor, og som er spesielt egnet ved fremstilling av katalysatorer ifølge denne oppfinnelse, kan representeres ved følgende generelle formel (VII)

$$[L\text{-}H]^+[BQ_4]^- \qquad \text{(VII)}$$

hvor

L er en nøytral Lewis-base,

$[L-H]^+$ er en Brönsted-syre,

B er bor i valenstilstand 3 og

Q er en fluorert C_{1-20}-hydrokarbylgruppe. Mest foretrukket er Q i hvert tilfelle en perfluorert arylgruppe, særlig tetrakispentafluorfenylborat.

Illustrerende, men ikke begrensende, eksempler på borforbindelser som kan anvendes som en andre komponent ved fremstilling av de forbedrede katalysatorer ifølge denne oppfinnelse, er trialkylammoniumsalter eller triarylammoniumsalter så som: trimetylammoniumtetrafenylborat, N,N-dimetylanilintetrafenylborat, trimetylammoniumtetrakisperfluorfenylborat, trietylammoniumtetrakisperfluorfenylborat, tripropylammoniumtetrakisperfluorfenylborat, tri(n-butyl)ammoniumtetrakisperfluorfenylborat, tri(t-butyl)ammoniumtetrakisperfluorfenylborat, N,N-dimetylanilintetrakisperfluorfenylborat, N,N-dietylanilintetrakisperfluorfenylborat, N,N- (2,4,6-pentametyl)anilintetrakisperfluorfenylborat, trimetylammoniumtetrakis-2,3,4,6-tetrafluorfenylborat, N,N-dimetylanilin-tetrakis-2,3,4,6-tetrafluorfenylborat, N,N-(2,4,6-pentametyl)anilintetrakis-2,3,4,6-tetrafluorfenylborat og liknende; dialkylammoniumsalter så som di-(i-propyl)ammoniumtetrakis-pentafluorfenylborat, dicykloheksylammoniumtetrakispentafluorfenylborat og liknende; og triaryl-substituerte fosfoniumsalter så som trifenylfosfoniumtetrakispentafluorfenylborat, tri(o-tolyl)fosfoniumtetrakispentafluorfenylborat, tri(2,6-dimetylfenyl)fosfoniumtetrakispentafluorfenylborat, og liknende.

En annen teknikk for fremstilling av de ioniske komplekser innbefatter blanding av:

a_2) det tidligere beskrevne metallkoordinasjonskompleks (første komponent); og

b_2) minst én andre komponent som er et salt av et karbenium- og det tidligere beskrevne ikke-koordinerende, forenlige anion, A^-.

En annen teknikk for fremstilling av de ioniske komplekser innbefatter blanding av:

a_3) et redusert metallderivat av det ønskede metall-

koordinasjonskompleks hvor metallet er i en oksydasjontilstand på én mindre enn for metallet i det ferdige kompleks; og

b_3) minst én andre komponent som er et salt av et kationisk oksydasjonsmiddel og et ikke-koordinerende, forenlig anion.

Den annen komponent som er egnet ved denne fremstilling av den ioniske katalysator som anvendes ved denne oppfinnelse, kan representeres ved følgende generelle formel VIII:

$$(Ox^{c+})(A^-)_c \qquad (VIII)$$

hvor:

Ox^{e+} er et kationisk oksydasjonsmiddel med en ladning på +c, og

A^- er som tidligere definert.

Foretrukkede kationiske oksydasjonsmidler innbefatter: ferrocenium, bisindenyl-Fe(III), kationiske derivater av substituertt ferrocenium, Ag^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Au^+ eller Cu^+. Foretrukkede utførelsesformer av A^- er de anioner som er definert tidligere, særlig tetrakis(perfluorfenyl)borat.

Enda en annen teknikk for fremstilling av de ioniske komplekser innbefatter blanding av:

a_4) et derivat, med redusert metall, av det ønskede metallkoordinasjonskompleks hvor metallet er i en oksydasjonstilstand som er én mindre enn for metallet i det ferdige kompleks; og

b_4) minst én andre komponent som er et nøytralt oksydasjonsmiddel i kombinasjon med et Lewis-syre-modereringsmiddel. Egnede oksydasjonsmidler er kinonforbindelser, særlig biskinoner. Egnede Lewis-syre-modereringsmidler innbefatter tris(perfluorfenyl)boran.

En siste teknikk for fremstilling av de ioniske komplekser er en uttrekkingsteknikk som innbefatter blanding av:

a_5) det tidligere beskrevne metallkoordinasjonskompleks (første komponent) og

b_5) en Lewis-syre med tilstrekkelig Lewis-surhet til at det fås uttrekking av en anionisk ligand i metallkoordinasjonskomplekset, hvorved det dannes et kationisk derivat av dette.

Foretrukkede metallkoordinasjonskomplekser for den forannevnte uttrekkingsreaksjon er slike som inneholder minst én hydrid-, hydrokarbyl- eller substituert hydrokarbylgruppe som kan uttrekkes med Lewis-syren. En foretrukket forbindelse for uttrekking av Lewis-syren er tris(perfluorfenyl)boran.

Ioniske komplekser som fås ved sistnevnte uttrekkingsteknikk, har en struktur som er skilt ved begrensende ladning og svarer til formelen IX:

$$CG'^{+}(XA'^{-})$$

hvor:

CG' er derivatet som dannes ved uttrekking av en X-gruppe fra metallkomplekset, som er som tidligere definert i de videste, foretrukkede og mest foretrukkede utførelsesformer,

X er den anioniske ligand som uttrekkes fra metallkoordinasjonskomplekset, og

A' er resten av Lewis-syren. X er fortrinnsvis C_1-C_{10}-hydrokarbyl, mest foretrukket metyl.

Den foregående formel omtales som den begrensende, ladnings-separerte struktur. Det må imidlertid være klart at katalysatoren, spesielt i fast form, kanskje ikke er fullstendig ladnings-separert. Det vil si at X-gruppen kan beholde en delvis kovalent binding til metallatomet, M. Katalysatorene kan således vekselvis angis å ha formelen:

$$CG''..X^{\circ}A'$$

hvor CG" er den delvis ladnings-atskilte CG-gruppe.

Andre katalysatorer som er egnet som katalysatormaterialene ifølge denne oppfinnelse, særlig forbindelser som inneholder andre metaller i gruppe 4, vil selvfølgelig være åpenbare for fagfolk på området.

Komponent (c) ifølge oppfinnelsen fremstilles hensiktsmessig ved omsetting av SiO_2 og et aluminiumoksan. Som det vil være åpenbart for fagfolk på området, basert på læren i det foreliggende, er det vanligvis bedre jo større overflatearealet er av SiO_2 i komponent (c). SiO_2 i komponent (c) er derfor vanligvis fortrinnsvis et porøst, finpartikkel-materiale med stort overflateareal. Ikke desto mindre vil partikkelstørrelsen av SiO_2 i komponent (c) avhenge av om hvorvidt den homogene trekomponent-katalysator skal anvendes ved en

gassfase-polymeriseringsprosess, en oppslemnings-polymeriseringsprosess eller en løsnings-polymeriseringsprosess.

For anvendelse ved en olefin-polymeriseringsprosess har SiO_2 i komponent (c) fortrinnsvis en porøsitet på fra 0,2 til 1,5 kubikkcentimeter pr. gram (cm^3/g), mer foretrukket fra 0,3 til 1,2 cm^3/g og mest foretrukket fra 0,5 til 1,0 cm^3/g, idet hver er et mål for middel-porevolumet ifølge bestemmelse ved BET-teknikken under anvendelse av nitrogen som probemolekyl.

For anvendelse ved en gassfase-olefinpolymeriseringsprosess har SiO_2 i komponent (c) fortrinnsvis en middelpartikkeldiameter på omtrent fra 20 til 200 µm, mer foretrukket fra 30 til 150 µm og mest foretrukket fra 50 til 100 µm, alt ifølge måling ved hjelp av siktanalyse.

For anvendelse ved en oppslemnings-olefinpolymeriseringsprosess har SiO_2 i komponent (c) fortrinnsvis en middelpartikkeldiameter på omtrent fra 1 til 150 µm, mer foretrukket fra 5 til 100 µm og mest foretrukket fra 20 til 80 µm, alt ifølge måling ved siktanalyse.

For anvendelse ved en løsnings-olefinpolymeriseringsprosess har SiO_2 i komponent (c) fortrinnsvis en middelpartikkeldiameter på fra 1 til 40 µm, mer foretrukket fra 2 til 30 µm og mest foretrukket fra 3 til 20 µm, alt ifølge måling ved siktanalyse.

Silisiumdioksydet i komponent (c) dehydroksyleres fortrinnsvis før omsetting med aluminiumoksan. Dehydroksylering kan utføres på hvilken som helst egnet måte kjent på området. En foretrukket dehydroksylerings-reaksjonsmåte er oppvarming av et silisiumdioksydpulver i en virvelsjikt-reaktor under betingelser som er velkjente for fagfolk på området. Mest foretrukket velges betingelsene slik at silisiumdioksydet er hovedsakelig dehydroksylert før omsetting med aluminiumoksan, men man bør være klar over at silisiumdioksydet ikke behøver være fullstendig dehydroksylert.

Egnet kommersielt tilgjengelig silisiumdioksyd for anvendelse i komponent (c) ifølge oppfinnelsen innbefatter utfelte silisiumdioksydtyper, som leveres fra Davidson Division of W.R. Grace & Company i Connecticut.

Modifisert metylaluminiumoksanet i komponent (c) har

formelen $(R^4_x(CH_3)_yAlO)_n$, hvor R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_{10}-hydrokarbyl, x er fra 0 til 1, y er større enn 0 og inntil 1 og n er et helt tall på fra 3 til 25. Fortrinnsvis er R^4 et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_9-hydrokarbyl, x er fra 0,15 til 0,50, y er fra 0,85 til 0,5 og n er et helt tall på fra 4 til 20; enda mer foretrukket er R^4 isobutyl, tertiært butyl eller n-oktyl, x er fra 0,2 til 0,4, y er fra 0,8 til 0,6 og n er et helt tall på fra og med 4 til og med 15. Blandinger av ovennevnte aluminiumoksaner kan også anvendes ved utøvelsen av oppfinnelsen.

Komponent (c) kan lett lages ved omsetting av SiO_2 og modifisert metylaluminiumoksan i et inert løsningsmiddel, under inert atmosfære, fortrinnsvis argon eller nitrogen, og under vannfrie betingelser. Slike reaksjonsbetingelser er velkjente. Egnede inerte løsningsmidler innbefatter alifatiske eller aromatiske organiske løsningsmidler.

Modifiserte metylaluminiumoksaner (MMAO) er fullstendig løselige i alkan-løsningsmidler, for eksempel heptan, og innbefatter meget lite, hvis noe, trialkylaluminium. En teknikk for fremstilling av slike modifiserte metylaluminiumoksaner er beskrevet i US-patent nr. 5 041 584. Aluminiumoksaner som er egnet ved fremstilling av komponent (c) ifølge oppfinnelsen, kan også lages som beskrevet i US-patenter 5 542 199, 4 544 762, 5 015 749 og 5 041 585.

Anvendelse av alifatiske løsningsmidler er vanligvis foretrukket ved fremstilling av komponent (c) ifølge oppfinnelsen, siden disse løsningsmidler vanligvis lett fjernes fra slutt-polymerisasjonsproduktet ved avdamping, og de antas å representere minimal, hvis noen, helserisiko både ved fremstilling av polyolefinproduktet, spesielt etylen-homopolymerer og -kopolymerer, eller i selve polyolefinproduktet. Skjønt aromatiske løsningsmidler så som toluen, benzen og liknende, også kan anvendes ved fremstilling av komponent (c) ifølge oppfinnelsen, er de ikke generelt foretrukket.

Et vidt område flytende alifatiske hydrokarboner kan anvendes som løsningsmidler, innbefattende blandinger av slike hydrokarboner. Denne kjente forbindelsesklasse innbefatter for eksempel pentan, heksan, heptan, isopentan, cykloheksan, metylcykloheksan, isooktan og liknende, og blandinger

av disse, så som kommersielle blandinger av C_8-C_{10}-alkaner som selges under handelsnavnet Isopar E av Exxon Chemical Co. Mest foretrukket er løsningsmidlet for fremstilling av komponent (c) ifølge oppfinnelsen n-heptan.

Skjønt rekkefølgen for tilsetting av SiO_2 og aluminiumoksan og løsningsmiddel ikke antas å være avgjørende ved fremstilling av komponent (c), er det vanligvis foretrukket å tilsette aluminiumoksanet til en oppslemning av SiO_2 i det inerte løsningsmiddel. Det er også foretrukket at SiO_2- og aluminiumoksan-blandingen omrøres gjennom hele reaksjonen for fremskyndelse av reaksjonsprosessen ved tilveiebringelse og opprettholdelse av intim kontakt mellom reaktantene.

Omsettingen av SiO_2 med aluminiumoksan ved fremstilling av komponent (c) ifølge oppfinnelsen kan utføres ved temperaturer mellom -20°C og 120°C, fortrinnsvis mellom 0°C og 100°C, mer foretrukket mellom 20 og 80°C, og mest foretrukket mellom 40 og 70°C, alt fortrinnsvis ved omkring atmosfæretrykk. Tiden for reaksjonen mellom SiO_2 og aluminiumoksan kan være fra 15 minutter (min) til 24 timer, fortrinnsvis fra 30 min til 12 timer, mer foretrukket fra 1 time til 8 timer og mest foretrukket fra 2 timer til 4 timer, i henhold til betingelsene for temperatur og trykk som angitt ovenfor.

Tiden og temperaturen som fordres for fullførelse av reaksjonen mellom SiO_2 og aluminiumoksan, kan lett bestemmes for hvilken som helst spesiell sats av utgangsmaterialer og løsningsmidler ved overvåking av utvikling av gassformige biprodukter, idet reaksjonen er fullstendig når det ikke finner sted noen ytterligere utvikling av biprodukter.

Skjønt det er mest foretrukket at SiO_2 i komponent (c) omsettes til metning med et aluminiumoksan, er mindre enn fullstendig metning av SiO_2 brukbart i produktet og ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen; den resulterende homogene katalysator på bærer ventes imidlertid å være virksom ved mindre enn optimale styrker, og er således ikke ønskelig.

De homogene organometall-katalysatorer på bærer, ifølge den foreliggende oppfinnelse, fremstilles lett ved at komponent (a), komponent (b) og komponent (c) blandes og omsettes i hvilken som helst rekkefølge, hvoretter den derved oppnådde understøttede organometall-katalysator innføres i en polymer-

iseringsreaktorbeholder. Komponent (a) kan således først omsettes med komponent (b), og komponent (c) tilsettes deretter til produktet fra reaksjonen mellom komponenter (a) og (b). Alternativt kan komponent (a) tilsettes til en blanding av komponenter (b) og (c), og det resulterende produkt fra reaksjonen mellom komponenter tilsettes i polymeriseringsreaktoren. Fortrinnsvis omsettes først komponent (a) med komponent (c), og reaksjonsproduktet blandes så med aktivatorkomponenten (b), og den resulterende aktiverte understøttede katalysator tilsettes i polymeriseringsreaktoren. Vanligvis kan katalysatormaterialet ifølge oppfinnelsen fremstilles ved blanding av komponentene (a), (b) og (c) i et egnet løsningsmiddel eller fortynningsmiddel, typisk en blanding av mettede C_8-C_{10}-hydrokarboner (f.eks. Isopar E fremstilt av Exxon) ved en temperatur i området fra -100°C til 300°C, fortrinnsvis fra 0°C til 200°C og mer foretrukket fra 25°C til 150°C. Etter tilsetting av alle tre komponenter til reaksjonsmediet, kan den resulterende aktiverte katalysator isoleres som faststoff fra reaksjonsblandingen, så som ved filtrering. Den isolerte, aktiverte understøttede katalysator kan så tilsettes i polymeriseringsreaktoren, hvis ønskelig, særlig for gassfase-polymeriseringsprosesser.

Det er blitt funnet at en blanding av komponent (a) og komponent (c) er overraskende stabil. For eksempel er en slik blanding blitt funnet å være hovedsakelig fullstendig aktiverbar ved komponent (b) opp til ca. én måned etter blandingen av komponentene (a) og (c). En slik stabilitet representerer en annen fordel ved den foreliggende oppfinnelse, ved at en sats-blanding av komponenter (a) og (c) kan lages i begynnelsen, og transporteres hvis nødvendig, og senere lages til den aktive katalysator ifølge oppfinnelsen. Som sådanne er fremgangsmåtene hvor de understøttede katalysatorkomplekser ifølge oppfinnelsen anvendes, ventet å være mer reproduserbare fra sats til sats enn det som hittil har vært oppnåelig.

Blandingen av den aktiverte katalysatore inneholdende alle de tre komponenter, eller den faste, understøttede, aktiverte katalysator isolert fra reaksjonsblandingen etter at alle de tre komponenter er blitt tilsatt, er dessuten også

overraskende stabil.

Ved utøvelsen av oppfinnelsen er molforholdet mellom komponent (b) og komponent (a) fra 0,01:1 til 100:1, fortrinnsvis fra 0,1:1 til 20:1, og mer foretrukket fra 0,5:1 til 10:1. Molforholdet mellom Al i komponent (c) og metall, M, i komponent (a) er fra 0,1:1 til 10 000:1, fortrinnsvis fra ca. 1:1 til 500:1, og mer foretrukket fra 3:1 til ca. 100:1.

Hydrogen eller andre kjedeoverføringsmidler (d.v.s. telogener) kan også anvendes ved polymerisering av olefiner ved utøvelse av oppfinnelsen, for regulering av kjedelengden av polymerer. Materialklassen som kan anvendes til regulering av kjedelengden av olefiniske polymerer, særlig etylen-homopolymerer og -kopolymerer, i løpet av polymeriseringen, og fremgangsmåter for anvendelse av slike materialer for dette formål, er kjent på området. Molforholdet mellom hydrogen og olefin-monomer(er) er vanligvis fra 0 til 1, fortrinnsvis fra 0 til 0,1 og mest foretreukket fra 0 til ca. 0,05.

Polymeriseringsreaksjonen, særlig polymeriseringen av etylen-homopolymerer og -kopolymerer, ved utøvelsen av den foreliggende oppfinnelse ved en løsnings-polymeriseringsfremgangsmåte kan utføres under temperaturer og trykk i slike kombinasjoner at det tilveiebringes akseptable polymeriseringseffektiviteter så vel som interpolymerene med ønsket molekylvekt. De egnede områder for disse fremgangsmåter bestemmes lett av fagfolk på området.

Løsnings-polymeriseringen, særlig polymeriseringen av etylen-homopolymerer og -kopolymerer, kan enten være en "høytrykks-" eller "lavtrykks"-prosess. Egnede reaktortrykk for en løsnings-polymerisering for ovennevnte temperaturområder er fra omkring atmosfæretrykk til 6900 kPa, fortrinnsvis fra 100 til 4800 kPa og mest foretrukket fra 1370 til 4100 kPa.

Som fagfolk på området lett vil forstå, kan de egnede polymeriseringsreaksjonstemperaturer og -trykk for oppslemnings-polymerisering og gassfase-polymerisering lett bestemmes, og er vanligvis slike som er kjent.

Egnede løsningsmidler eller fortynningsmidler ved poly-

meriseringsreaksjonen innbefatter de forbindelser som er kjent for å være egnet som løsningsmidler eller fortynningsmidler ved polymerisering av olefiner og diolefiner. Egnede løsningsmidler eller fortynningsmidler innbefatter, men er ikke ment å være begrenset til, rettkjedede og forgrenede hydrokarboner, fortrinnsvis C_1-C_{10}-hydrokarboner, så som isobutan, butan, pentan, isopentan, heksan, heptan, oktan, isooktan, nonan og liknende; sykliske og alisykliske hydrokarboner, så som cykloheksan, cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og liknende.

Egnede løsningsmidler eller fortynningsmidler innbefatter dessuten flytende olefiner som kan virke som monomerer eller komonomerer ved polymeriseringsreaksjonen, så som etylen, propylen, cyklopenten, 1-heksen, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-okten, 1-deken, styren og liknende.

Polymeriseringsreaksjonen kan utføres ved hjelp av hvilken som helst av de vanlige polymeriserings-hjelpemidler som er blitt anvendt for Ziegler-Natta-katalyserte reaksjoner. Disse innbefatter enkeltfase-systemer hvor enkeltfasen hovedsakelig er hoved-monomeren eller et inert fortynningsmiddel. Alternativt kan det anvendes et tofase-polymeriseringssystem hvor den flytende fase hovedsakelig er hoved-monomeren eller et inert fortynningsmiddel. Katalysatormaterialene ifølge den foreliggende oppfinnelse er spesielt egnet for gassfase- eller oppslemnings-polymeriseringsreaksjonssystemer.

Ved en foretrukket utførelsesform anvendes det understøttede katalysatormateriale ifølge oppfinnelsen enten til homopolymerisering av etylen eller til kopolymerisering av etylen (den mest foretrukkede hovedmonomer) med olefin-komonomerer med fra 3 til 20 karbonatomer, fortrinnsvis fra 3 til 18 karbonatomer, mer foretrukket fra 3 til 12 karbonatomer og mest foretrukket fra 3 til 10 karbonatomer, innbefattende styren, hvorved det fås en kopolymer. Kopolymerer av propylen med etylen, enten som hovedmonomer eller på ekvimolar basis, eller kopolymerer med propylen som hovedmonomer og C_4-C_{20}-, fortrinnsvis C_4-C_{18}-, mer foretrukket C_4-C_{12}-, og mest foretrukket C_4-C_{10}-, alfaolefin-komonomerer er også foretrukket. Som det lett vil forstås av fagfolk på området, kan

polyolefin-kopolymerer omfattende mer enn to kjemisk forskjellige monomer-enheter (f.eks. terpolymerer o.s.v.) også hensiktsmessig fremstilles ved utøvelsen av oppfinnelsen. Det må derfor være klart at "kopolymer" anvendt i det foreliggende er ment å innbefatte hvilken som helst polymer som består av to eller flere kjemisk forskjellige monomer-enheter.

Foretrukkede monomerer innbefatter C_2-C_{10}-olefinene, særlig etylen, 1-propen, isobutylen, 1-buten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten og 1-okten. Andre foretrukkede monomerer innbefatter styren, halogen- eller alkylsubstituerte styrener, tetrafluoretylen, vinylbenzocyklobuten, 1,4-heksadien og naftener (f.eks. cyklopenten, cykloheksen og cyklookten).

Molekylvekten av polymerene av etylen eller etylen/-olefin, med hovedsakelig rettkjedet olefin, ved den foreliggende oppfinnelse er hensiktsmessig representert ved I_2, som beskrevet i ASTM D-1238. Gjennom hele denne beskrivelse måles "smelteindeksen" eller "I_2" i henhold til ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg); "I_{10}" måles i henhold til ASTM D-1238 (190°C/10 kg). For rettkjedede polyolefiner, særlig rettkjedet polyetylen, er det velkjent at etter hvert som Mw/Mn øker, øker også I_{10}/I_2. Når det gjelder polymerene av etylen eller etylen/olefin, med hovedsakelig rettkjedet olefin, ifølge den foreliggende oppfinnelse, kan I_{10}/I_2 økes uten at Mw/Mn økes. Smelteindeksen for polymerene av etylen eller etylen/olefin, med hovedsakelig rettkjedet olefin, som anvendes i det foreliggende, er vanligvis fra 0,01 gram/10 minutter (g/10 min) til 1000 g/10 min, fortrinnsvis fra 0,01 g/10 min til 100 g/10 min, og særlig fra 0,01 g/10 min til 10 g/10 min.

Kopolymerene har et I_{10}/I_2-smeltestrømningsforhold på fra 6 til 18, og fortrinnsvis fra 6 til 14.

Densiteten av polymerene av etylen eller etylen/olefin, med hovedsakelig rettkjedet olefin, ved den foreliggende oppfinnelse, måles i henhold til ASTM D-792 og er vanligvis fra 0,85 g/cm^3 til ca. 0,96 g/cm^3, fortrinnsvis fra 0,865 g/cm^3 til 0,96 g/cm^3. Densiteten av kopolymeren ved et gitt smelteindeks-nivå for kopolymeren reguleres hovedsakelig ved mengden av komonomeren som kopolymeriseres med etylenet. I

fravær av komonomeren vil etylenet homopolymeriseres med katalysatoren ifølge den foreliggende oppfinnelse under tilveiebringelse av homopolymerer med en densitet på ca. >0,95. Tilsetting av progressivt større mengder av komonomerene til kopolymerene resulterer således i en progressiv senking av kopolymerens densitet. Mengden av hver av de forskjellige olefin-komonomerer som trenges for oppnåelse av samme resultat, vil variere fra monomer til monomer, under de samme reaksjonsbetingelser. For oppnåelse av de samme resultater, vil det således være nødvendig med større molare mengder av de forskjellige komonomerer i rekkefølgen $C_3>C_4>C_5>C_6>C_7>C_8$ i kopolymerene for en gitt densitet ved et gitt smelteindeksnivå.

Polymeriseringstemperaturen er fortrinnsvis fra ca. 0 til ca. 110°C under anvendelse av teknologi for katalysator med tvungen geometri. Hvis det er ønskelig med en polymer med snever molekylvektfordeling (M_w/M_n på fra 1,5 til 2,5) med høyere I_{10}/I_2-forhold (f.eks. I_{10}/I_2 på 7 eller mer, fortrinnsvis minst 8, særlig minst 9), reduseres partialtrykket av etylen i reaktoren. Generelt er manipulering av I_{10}/I_2 mens M_w/M_n holdes forholdsvis lavt for fremstilling av de nye polymerer beskrevet i det foreliggende, en funksjon av reaktortemperatur og/eller etylen- og komonomer-konsentrasjon.

Betegnelsen "hovedsakelig rettkjedede" polymerer angir at polymerskjelettet er substituert med fra 0,01 langkjedede grener pr. 1000 karbonatomer til 3 langkjedede grener pr. 1000 karbonatomer, mer foretrukket fra ca. 0,01 langkjedede grener pr. 1000 karbonatomer til 1 langkjedet gren pr. 1000 karbonatomer, og særlig fra 0,05 langkjedede grener pr. 1000 karbonatomer til 1 langkjedet gren pr. 1000 karbonatomer.

Betegnelsen "rettkjedede olefin-polymerer" angir at olefin-polymeren har ingen langkjedet forgrening, så som for eksempel de tradisjonelle rettkjedede lavdensitets-polyetylenpolymerer (innbefattende undersettet av polymerer kjent som polyetylen med meget lav densitet (VLDPE) eller alternativt kjent som polyetylen med ultra-lav densitet (ULDPA)) eller rettkjedede høydensitets-polyetylenpolymerer som er heterogent forgrenede polymerer fremstilt under anvendelse av Ziegler-polymeriseringsprosesser (f.eks. US-Patent 4 076 698

eller US-Patent 3 645 992, som er medtatt i det foreliggende som referanse). Betegnelsen "rettkjedede olefinpolymerer" angir ikke høytrykks-forgrenet polyetylen, etylen/vinyl-acetat-kopolymerer, eller etylen/vinylalkohol-kopolymerer som er kjent for fagfolk på området for å ha tallrike langkjedede forgreninger.

Langkjedet forgrening er definert i det foreliggende som en kjedelengde på minst 6 karbonatomer som finnes i etylen-homopolymerer, ut over hvilke lengden ikke kan skjelnes ved anvendelse av kjernemagnetisk ^{13}C-resonansspektroskopi. Den langkjedede forgrening kan være så lang som omtrent samme lengde som lengden av polymerskjelettet.

Langkjedet forgrening bestemmes ved anvendelse av kjernemagnetisk ^{13}C-resonans-(NMR)-spektroskopi og kvantifiseres under anvendelse av metoden ifølge Randall (Rev. Macromol, Chem. Phys., C29 (2&3), s. 285-297).

"Smeltespenning" måles ved hjelp av en spesielt utformet skive-transduktor i forbindelse med smelteindeksmåleren. Smeltespenning er den belastning ekstrudatet eller filamentet utøver mens det ledes over skiven ved en standardhastighet på 30 omdr. pr. min. Smeltespennings-målingen er lik "Smeltespenningsundersøkelsen" utført av Toyseiki, og er beskrevet av John Dealy i "Rheometers for Molten Plastics", publisert av Van Nostrand Reinhold Co. (1982) på sider 250-251.

SCBDI (Fordelingsindeks for kortkjedet forgrening) eller CDBI (Blandet forgrenings-fordelingsindeks) er definert som vektprosenten av polymermolekylene som har et komonomer-innhold innenfor 50 prosent av det midtre totale molare komonomer-innhold. CDBI for en polymer beregnes lett ut fra data oppnådd ved teknikker kjent på området, så som for eksempel temperatur-økende elueringsfraksjonering (forkortet i det foreliggende som "TREF") som beskrevet for eksempel i Wild et al, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., vol. 20, s. 441 (1982) eller i US-patent 4 798 081. SCBDI eller CDBI for de nye polymerer ifølge den foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis større enn ca. 30 prosent, særlig større enn ca. 50 prosent. Disse harpikser er karakterisert ved at de har et enkelt smeltepunkt bestemt ved anvendelse av Differensialscanning-kalometri (DSC).

En unik egenskap hos polymerene som er patentsøkt i det foreliggende, er en meget uventet strømningsegenskap hvor I_{10}/I_2-verdien er hovedsakelig uavhengig av polydispergerbarhets-indeksen (d.v.s. M_w/M_n). Dette er det motsatte av vanlige polyetylenharpikser med slike reologiske egenskaper at etter hvert som polydispergerbarhetsindeksen øker, øker også I_{10}/I_2-verdien.

Interpolymerproduktprøvene i sin helhet, samt de individuelle interpolymerprøver, analyseres ved hjelp av gelgjennomtrengingskromatografi (GPC) på en høytemperatur-kromatografienhet av typen Waters 150°C, utstyrt med tre kolonner med blandet porøsitet (Polymer Laboratories 10^3, 10^4, 10^5 og 10^6) som drives ved en system-temperatur på 140°C. Løsningsmidlet er 1,2,4-triklorbenzen, fra hvilket 0,3 vektprosent løsninger av prøvene fremstilles for injeksjon. Strømningshastigheten er 1,0 milliliter pr. minutt, og injeksjonsstørrelsen er 200 mikroliter.

Molekylvektbestemmelsen utledes ved anvendelse av polystyrenstandarder med snever molekylvektfordeling (fra Polymer Laboratories) sammen med deres elueringsvolum. Polyetylenmolekylekvivalentvekten bestemmes ved anvendelse av hensiktsmessige Mark-Houwink-koeffisienter for polyetylen og polystyren (beskrevet av Williams og Word i Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 6, (621) 1968, under frembringelse av følgende likning:

$$M_{polyetylen} = a^* (M_{polystyren})^b.$$

I denne likning er a lik 0,4316 og b 1,0. Vektmidlere molekylvekt, M_w, beregnes på vanlig måte i henhold til følgende formel: $M_w = R\ w_i^* M_i$, hvor w_i og M_i er henholdsvis vektfraksjonen og molekylvekten for den i^{ende} fraksjon som elueres fra GPC-kolonnen.

Bearbeidelsesindeks-bestemmelse

Den reologiske bearbeidelsesindeks (PI) måles ved hjelp av et gassekstruderings-reometer (GER). GER er beskrevet av M. Shida, R.N. Shroff og L.V. Cancio i Polym. Eng. Sci., vol. 17, nr. 11, s. 770 (1977) og i "Rheometers for Molten Plastics" av John Dealy, publisert av Van Nostrand Reinhold Co. (1982) på sider 97-99. Bearbeidelsesindeksen måles ved en

temperatur på 190°C og ved et nitrogentrykk på 17 140 kPa under anvendelse av en matrise med diameter 0,75 mm, 20:1 L/D og en inngangsvinkel på 180°. GER-bearbeidelsesindeksen beregnes i millipoise-enheter ut fra følgende likning:

PI = 2,15 x 10^6 dyn/cm^2/(1000 x skjærhastighet),

hvor: 2,15 x 10^6 dyn/cm^2 er skjærspenningen ved 17 140 kPa, og skjærhastigheten er skjærhastigheten ved veggen, representert ved følgende likning:

32 Q'/(60 sek/min)(0,745)(diameter x 2,54 cm/tomme)^3, hvor

Q' er ekstrusjonshastigheten (g/min),

0,745 er smeltedensiteten av polyetylen (g/cm^3) og

diameter er kapillærets åpningsdiameter (tommer).

PI er den tilsynelatende viskositet av et materiale, målt ved en tilsynelatende skjærspenning på 2,15 x 10^6 dyn/cm^2.

For de hovedsakelig rettkjedede olefin-polymerer beskrevet i det foreliggende er PI mindre enn, eller lik, 70 prosent av PI for en sammenliknbar rettkjedet olefin-polymer ved omtrent samme I_2 og M_w/M_n.

Et diagram over tilsynelatende skjærspenning sammenstilt med tilsynelatende skjærhastighet anvendes til identifisering av smeltebrudd-fenomenet. Ifølge Ramamurthy i Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986, kan de observerte ekstrudat-uregelmessigheter, over en viss avgjørende strømningshastighet, i store trekk klassifiseres i to hovedtyper: overflate-smeltebrudd og massesmeltebrudd.

Overflatesmeltebrudd finner sted under tilsynelatende stabile strømningsbetingelser og -områder, detaljert angitt med fra tap av speilglans til den alvorligere form av "haiskinn". I denne beskrivelse er igangsetting av overflate-smeltebrudd karakterisert ved begynnelsen av tap av ekstrudat-glans, hvorved overflate-ruheten av ekstrudat bare kan påvises med en 40 gangers forstørrelse. Den avgjørende skjærhastighet ved igangsetting av overflatesmeltebrudd for de hovedsakelig rettkjedede olefinpolymerer er minst 50 prosent større enn den avgjørende skjærhastighet ved igangsetting av overflatesmeltebrudd av en rettkjedet olefinpolymer med omtrent samme I_2 og M_w/M_n.

Hovedmasse-smeltebrudd finner sted ved ustadige strømningsbetingelser og -områder, dealjert angitt med fra regel-

messige (vekslende ru og glatt, helix-formet o.s.v.) til tilfeldige dreininger. For kommersiell godtagbarhet (f.eks. i blåsefilmprodukter) bør overflate-feil være minimale, hvis ikke fraværende. Den avgjørende skjærhastighet ved start av overflate-smeltebrudd (OSMF) og start av hovedmasse-smeltebrudd (OGMF) vil bli anvendt i det foreliggende basert på forandringene av overflate-ruhet og former av ekstrudatene ekstrudert ved hjelp av en GER.

Polyolefinene, særlig etylen-homopolymerer og -kopolymerer ifølge oppfinnelsen, kan anvendes til fremstilling av fabrikerte artikler under anvendelse av vanlige polyolefin-bearbeidelsesteknikker. Egnede fabrikerte artikler innbefatter artikler så som filmer (f.eks. støpte, blåste og ekstrusjonsbelagte), fibrer, (f.eks. trådfibrer, spinnbundne fibrer eller smelteblåste fibrer) og gelspunne fibrer, både vevd og ikke-vevd tøy (f.eks. spinnkrysset tøy) og artikler fremstilt av blandinger av slike fibrer, så vel som formede artikler fremstilt for eksempel ved vanlige injeksjonsformings-, blåseformings- og rotoformings-prosesser.

For at fagfolk på området bedre skal kunne forstå utøvelsen av den foreliggende oppfinnelse, er følgende eksempler tilveiebrakt som illustrasjon, og ikke som begrensning. Ytterligere informasjon som kan være nyttig ved praksis på fagområdet, kan finnes i hver av referansene og patentene angitt i det foreliggende.

Eksempel 1

A. Fremstilling av (tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitandimetyl-kompleks

I en tørreboks ble 4,0 ml 2,0 M isopropylmagnesiumklorid i dietyleter sprøytet inn i en 100 ml kolbe. Eteren ble fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake en fargeløs olje. 20 ml av en 4:1-blanding (på volumbasis) av toluen:tetrahydrofuran (THF) ble tilsatt, fulgt av 0,97 g (tert.-butylamino)dimetyl(tetrametylcyklopentadienyl)silan. Løsningen ble oppvarmet til tilbakeløp. Etter 8-10 timer begynte det å dannes en hvit utfelning. Etter oppvarming under tilbakeløp i totalt 27 timer, ble løsningen avkjølt, og

de flyktige materialer ble fjernet under redusert trykk. Det hvite faststoff-residuum ble oppslemmet i pentan og filtrert, hvorved det ble tilbake et hvitt pulver (1,23 g, 62% utbytte) av $[Me_4C_5SiMe_2N\text{-}t\text{-}Bu]Mg_2Cl_2(THF)_2$ (hvor Me er metyl, t-Bu er tertiært butyl og THF er tetrahydrofuran).

I tørreboksen ble 0,10 g $TiCl_3(THF)_3$ suspendert i 40 ml THF. 0,138 g fast $[Me_4C_5SiMe_2N\text{-}t\text{-}Bu]Mg_2Cl_2(THF)_2$ ble tilsatt, hvilket resulterte i en fargeforandring fra blekblå til dyp purpur, hvilket tilkjennega dannelse av komplekset (tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklo-pentadienyl)silantitan-klorid. Etter omrøring i 5 minutter, ble det tilsatt 0,17 ml av en 1,56 M løsning av metylenklorid i tetrahydrofuran. Fargen ble forandret til lysegul. Etter flere minutter, ble THF fjernet under redusert trykk. Produktet ble gjenvunnet ved ekstrahering i pentan. Utbyttet var 70 prosent. Produktets identitet ble bekreftet som (tert.-butylamid)dimetyl-(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitandiklorid ved hjelp av ^{1}H-NMR (C_6D_6): 1,992 (s), 1,986 (s), 1,414 (s), 0,414 (s).

I en boks med inert atmosfære fylles 9,031 g (tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitan-diklorid i en 250 ml kolbe, og det oppløses i 100 ml THF. Løsningen tilsettes 35 ml av en 1,4 M metylmagnesiumbromid-løsning i toluen/THF. Reaksjonsblandingen omrøres i 20 minutter, fulgt av fjerning av løsningsmidlet under vakuum. Det resulterende faststoff tørkes under vakuum i flere timer. Produktet ekstraheres med pentan og filtreres. Pentanet fjernes fra filtratet under vakuum, idet komplekset blir tilbake som et gult faststoff.

B. <u>Fremstilling av boran-aktivator, tris(pentafluorfenyl)-boran</u>

Boran-aktivatoren (komponent (b)) ble fremstilt ved omsetting av Grignard-reagenset C_6F_5MgBr med BF_3-eterat i dietyleter. Etter at omsettingen var fullført, ble eter-løsningsmidlet fjernet under vakuum, produktet ble ekstrahert med Isopar E, og ekstraktene ble filtrert, hvorved man fikk en løsning av boranet for anvendelse som komponent (b).

C. <u>Fremstilling av silisiumdioksyd-aluminiumoksan</u>

En 500 ml kolbe ble ifylt 5,0 g SiO_2 (Davidson¿ Syloid 245), som var blitt dehydroksylert i et virvelsjikt i nitrogen ved 600°C i 12 timer. Et visst volum hydrokarbon-løsningsmiddel, Isopar E, ble så tilsatt til silisiumdioksydet under dannelse av en oppslemning. En prøve på 20 ml av en 6,2 vektprosent løsning av modifisert metylaluminiumoksan (Akzo Chemical) i heptan ble tilsatt langsomt til oppslemningen ved hjelp av sprøyte i løpet av ca. 5 minutter. Den resulterende blanding ble oppvarmet ved ca. 75°C i ca. 3 timer under nitrogen, fulgt av avkjøling til romtemperatur.

Kolben ble deretter overført til en boks med inert atmosfære (nitrogen-atmosfære), og faststoffet i kolben ble oppsamlet på en fritte med middels porøsitet og vasket med Isopar E. Etter tørking under nitrogengass, ble det resulterende hvite faststoff overført til en 250 ml flaske og suspendert i ca. 250 ml løsningsmiddel av typen Isopar E. Suspensjonen ble funnet å ha en silisiumdioksyd-konsentrasjon på 20 g/l og et aluminiuminnhold på 0,100 M. Forholdet mellom aluminium og silisiumdioksyd i prøven ble bestemt til 5,0 mmol/g ($Al:SiO_2$).

D. Dannelse av det understøttede homogene katalysator-kompleks

(Tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-5-cyklopentadienyl)silandimetyltitan-komplekset ble oppløst i Isopar E, hvorved man fikk en klar løsning med en Ti-konsentrasjon på 5 mM. Femti milliliter av denne løsning (0,25 mmol Ti) ble tilsatt til 150 ml av den ovenfor beskrevne oppslemning av silisiumdioksyd-aluminiumoksan i en 500 ml flaske, og løsningen ble omrørt i ca. 70 timer. Supernatant-fluidet ble dekantert fra faststoffene under fjerning av eventuelle ikke-understøttede forbindelser. Faststoffene ble så suspendert på nytt i 65 ml Isopar E. Faststoffene ble bestemt å inneholde 0,054 mmol Ti pr. g SiO_2.

E. Katalysator-aktivering

En prøve av ovennevnte reaksjonsblanding inneholdende 0,005 mmol Ti ble overført til en 125 ml flaske. Oppslemningen ble behandlet med 2,0 ml av komponent (b) fra ovenfor

(0,020 mmol komponent (b)) i 2 minutter ved 25°C med omrøring, og reaksjonsproduktet som inneholdt det aktiverte, understøttede homogene katalysatorkompleks oppslemmet i det flytende hydrokarbon, ble overført ved hjelp av sprøyte til katalysatorinjeksjonsåpningen på en sats-polymeriseringsreaktor.

Eksempel 2

Løsningspolymerisering

En omrørt autoklav-reaktor på 3,79 l ble ifylt to liter Isopar E og 175 ml okten-1, før oppvarming til reaksjonstemperatur. Reaktoren ble så ifylt 4 mmol hydrogengass, fulgt av etylen, tilstrekkelig til at det totale trykk i reaktoren ble brakt til 3060 kPa. Oppslemningen av den aktiverte katalysator, fremstilt i eksempel 1, ble deretter injisert i reaktoren. Reaksjonstemperaturen og -trykket ble holdt hovedsakelig konstant ved 120°C og 3060 kPa, ved at etylen ble tilført kontinuerlig i løpet av polymeriseringsreaksjonen, og reaktoren ble avkjølt etter behov. Reaksjonens hastighet og varighet ble overvåket ved måling av den nødvendige strøm av etylen til reaktoren for polymeriseringen. Utbyttet var ca. 235 g polyetylen (47 000 g polyetylen pr. mmol Ti tilsatt i reaktoren) basert på mengden av polymer isolert fra polymeriseringsløsningen. Kopolymeren hadde en smelteindeks på 3,4, et I_{10}/I_2-forhold på 6,5 og en densitet på 0,9084 g/cm^3.

Eksempel 3

Oppslemnings-polymerisering

En 5 liter autoklav-reaktor ble ifylt ca. 1850 g vannfritt heksan under omrøring, og reaktorinnholdet ble oppvarmet til ca. 85°C. Reaktortrykket ble deretter øket med 34 kPa ved tilsetting av hydrogengass til reaktor-topprommet, fulgt av en tilstrekkelig mengde etylen til øking av totaltrykket til 1190 kPa. En prøve av aktivert katalysatorkompleks inneholdende ca. 0,002 mmol Ti, fremstilt i det vesentlige ifølge eksempel 1, ble deretter tilsatt i reaktoren gjennom en tilsettingssylinder med trykk. Etylen ble tilført kontinuerlig til reaktoren under anvendelse av en

behovs-tilførselsregulator i tilførselslinjen. Etter ca. 45 minutter, ble etylenet presset inn, og reaktoren ble utluftet og avkjølt. Reaktor-innholdet ble tilført til et filtrersystem, hvor polymeren ble fjernet fra heksanet og tørket under vakuum over natten. Utbyttet av således oppnådd frittstrømmende, granulært polyetylen veide 38,4 g, og produktet viste en smeltestrømningshastighet (I_2) på 0,70 g/10 min, og en smeltestrømningshastighet (I_{10}) på 4,68/10 minutter.

Eksempel 4 (Sammenligningseksempel)

A. Katalysatorfremstilling

Organometall-komplekset og boran-aktivator ble fremstilt hovedsakelig som vist i eksemplet ovenfor. Den understøttede homogene katalysator ble fremstilt som følger:

En 500 ml kolbe ble ifylt ca. 50 ml toluen og ca. 5,0 g SiO_2 (Davidson Syloid 245), som var blitt dehydroksylert ved ca. 600°C i ca. 12 timer i et virvelsjikt under nitrogen. Femti milliliter metylaluminiumoksan (0,991 M aluminium; 50 mmol Al) ble tilsatt langsomt ved hjelp av sprøyte til oppslemningen under omrøring. Den resulterende blanding ble så oppvarmet i ca. 3 timer ved 60°C under nitrogenatmosfære, hvoretter blandingen ble avkjølt til romtemperatur. Kolben ble så overført til en boks med inert atmosfære (nitrogen), og faststoffet ble oppsamlet på en fritte med middels porøsitet og vasket 3 ganger med 30 ml toluen, fulgt av 5 vaskinger med Isopar E. Etter tørking under nitrogen, ble det hvite faststoff overført til en 250 ml flaske og suspendert i ca. 200 ml Isopar E. Suspensjonen ble bestemt å inneholde ca. 25 g/l silisiumdioksyd, og aluminiuminnholdet ble funnet å være ca. 0,063 M.

En prøve av ovennevnte reaksjonsblanding inneholdende en kjent mengde aluminium ble overført til en 125 ml flaske. Oppslemningen ble behandlet med en Isopar E-løsning av katalysatorkompleks (komponent (a)) inneholdende en spesifisert mengde Ti, og komponent (c) inneholdende en spesifisert mengde boran. Aktiveringsreaksjonen ble utført hovedsakelig som beskrevet ovenfor, hvoretter reaksjonsproduktet ble overført ved hjelp av sprøyte til katalysatorinjeksjonsåpnin-

gen på polymeriseringsreaktoren.

Eksempler 5-15 - Løsnings-polymeriseringer

Løsningspolymeriseringene ble utført hovedsakelig som beskrevet i eksempel 2 ovenfor, med det unntak at reaktoren ble ifylt 150 ml okten-1 og 10 mmol hydrogen, og komponentene i eksempel 4 (sammenligningseksempel) ble anvendt. I tabell 1 er polymeriseringsreaksjonsbetingelsene og visse egenskaper hos det oppnådde polyetylen-produkt oppsummert. I reaksjon 12 ble dessuten reaktoren ifylt 300 ml okten-1, og det ble ikke tilsatt noe hydrogen, og i eksempel 13 ble bare 4 mmol hydrogen fylt i reaktoren. I eksempel 14 var videre det understøttede homogene katalysatorkompleks (tert.-butylamid)-dimetyl(tetrametyl-5-cyklopentadienyl)silan-dibenzyltitan. I eksempel 15 var det understøttede homogene katalysator-kompleks tetrahydroindenyl-derivatet (C_9H_{10}-Me_2Si-N-t-Bu)Ti-$(CH_3)_2$.

Eksempel 6 er et sammenlikningseksempel uten bor-aktivator.

TABELL 1

Eksempel nr.	Reaktor-temp. (°C)	Ti m-mol)	B (m-mol)	Al (m-mol)	Utbytte (g)	I_2	$I_{10}/_2$	Densitet (g/cm^3)
5	120	5	10	63	176	2,76	6,14	0,9121
6	120	5	0	63	0			
7	120	5	10	32	135	5,97	5,85	0,9094
8	120	5	10	95	278	5,82	6,12	0,9099
9	120	5	10	126	345	6,69	6,30	0,9083
10	120	5	10	158	325	7,26	6,21	0,9090
11	120	5	10	126	260	6,43	6,41	0,9062
12	120	5	10	126	310	5,61	7,35	0,8785
13	120	5	10	126	288	2,60	6,74	0,9048
14	120	5	10	126	212	2,97	6,03	0,9077
15	120	5	10	126	233	1,51	6,94	0,8882

Eksempel 16 - Katalysatorfremstilling

Løsninger av Ti-organometallkomplekskomponenten (a) og boran-aktivatorkomponenten (b) ble tillaget hovedsakelig som

beskrevet i eksempel 1.

Komponent (c). En 500 ml kolbe ble ifylt 5,0 g SiO_2 (Davidson 952 Silica, dehydroksylert ved ca. 600°C i mer enn 18 timer) og 50 ml Isopar E. Til denne omrørte oppslemning ble det ved hjelp av sprøyte langsomt tilsatt 20 ml av en 6,2 vektprosent løsning av modifisert metylaluminiumoksan (Akzo Chemical) i heptan oppløst i 30 ml Isopar E. Den resulterende blanding ble deretter oppvarmet ved ca. 75°C i ca. 3 timer under nitrogen og deretter avkjølt til romtemperatur. Kolben ble overført til en boks med inert atmosfære (nitrogen), og faststoffet ble oppsamlet på en fritte med middels porøsitet og vasket med Isopar E. Etter tørking under nitrogen, ble det hvite faststoff overført til en 250 ml flaske og suspendert i ca. 250 ml løsningsmiddel av typen Isopar E. Suspensjonen ble bestemt å ha en silisiumdioksyd-konsentrasjon på ca. 20 g/l og et aluminiuminnhold på ca. 0,065 M. Forholdet mellom aluminium og silisiumdioksyd i prøven var ca. 3,0 mmol Al pr. gram SiO_2.

Katalysator-aktivering. En prøve av det foregående SiO_2-aluminiumoksan-reaksjonsprodukt inneholdende en kjent mengde Al ble overført til en 125 ml flaske. Oppslemningen ble behandlet med en Isopar E-løsning av komponent (a) inneholdende en spesifisert mengde Ti, og komponent (b) inneholdende en spesifisert mengde boran. Det aktiverte, understøttede organometallkatalysator-kompleks ble overført til en polymeriseringsreaktor ved sprøyteinjeksjon gjennom en katalysator-injiseringsåpning.

Eksempler 17-19 - Løsningspolymeriseringer

Følgende polymeriseringer ble utført ifølge fremgangsmåten angitt i eksempel 2, med det unntak at reaktoren ble ifylt 150 ml okten og at komponentene i eksempel 16 ble anvendt. Reaksjonsbetingelsene og karakteriseringen av de fremstilte etylen-okten-kopolymerer er oppsummert i tabell 2.

TABELL 2

Eksempel nr.	Reaktor-temp. (°C)	Ti (m-mol)	B (m-mol)	Al (m-mol)	Utbytte (g)	I_2	$I_{10}/_2$	Densitet (g/cm^3)
17	140	5	10	65	102	2,44	5,79	0,9085
18	140	5	10	65	65	1,44	5,65	0,9124
19	140	5	10	65	110	1,90	5,93	0,9093

Eksempel 20. Katalysatorfremstilling

Løsninger av Ti-organometallkompleks-komponenten (a) og boran-aktivatorkomponenten (b) ble fremstilt hovedsakelig som beskrevet i eksempel 1.

En 100 ml kolbe ble ifylt 1,0 g SiO_2 (Davison Syloid 245, dehydroksylert ved 600°C) og 20 ml Isoparaffin 2025 (et isoparaffinisk hydrokarbon-løsningsmiddel levert fra Shell Chemical). Fem milliliter MMAO i heptan (8,6 vekt% Al, modifisert metylaluminiumoksan fra Akzo, type 3A) oppløst i 10 ml Isoparaffin 2025 ble tilsatt langsomt ved hjelp av sprøyte til den omrørte SiO_2-oppslemning. Blandingen ble oppvarmet til 75°C i 3 timer og deretter avkjølt til romtemperatur og fikk omrøres over natten. Faststoffet ble oppsamlet på filtrerpapir av typen Whatman 541 og vasket med ytterligere 10 ml Isoparaffin 2025. Faststoffet ble ikke overført til fullstendig tørrhet. Det våte faststoff ble overført til en 125 ml flaske og suspendert i 50 ml Isoparaffin 2025.

Ti milliliter av denne løsning av komponent (a) ble tilsatt til silisiumdioksyd-oppslemningen, og blandingen ble omrørt i 48 timer. Etter dette tidsrom, fikk oppslemningen bunnfelles, og supernatanten ble fjernet fra faststoffene under anvendelse av pasteurpipette. Faststoffene ble rekondisjonert til et totalvolum på 50 ml med Isoparaffin 2025.

Katalysatoren ble aktivert ved tilsetting av en løsning av komponent (b) inneholdende 0,2 mmol $(F_5C_6)_3B$ til oppslemningen og kraftig omrøring over natten.

Eksempel 21. Gassfasepolymerisering

En sylindrisk reaktor på 1 liter, spesifikt utformet for gassfasepolymeriseringer ble ifylt 30 g Teflonpulver

(450 µm) for funksjon som bærersjikt. Reaktoren ble deretter forseglet og anbrakt under vakuum ved 90°C i 18 timer. Reaktoren ble avkjølt til 70°C og ifylt nitrogen til et trykk på 136 kPa. Teflon-sjiktet ble agitert ved ca. 400 omdr. pr. min., og et 4 ml volum av 0,050 M MMAO i heptan ble injisert i reaktoren ved hjelp av sprøyte. Etter ca. ett minutt, ble 1,5 cm^3 av den aktiverte katalysator ifølge eksempel 20 injisert i reaktoren fra en sprøyte. Etylen ble deretter tilsatt langsomt i reaktoren, hvorved man fikk et partialtrykk av etylen på 1360 kPa, og trykket ble holdt ved totaltrykket ved tilføring av etylen etter behov. Etter 3 timer, ble etylenet presset inn, og reaktoren og innholdet i den ble avkjølt til romtemperatur. Det granulære polyetylenprodukt ble fjernet fra reaktoren og veiet, hvorved man fikk et utbytte på 52,4 g polyetylen. Produktet ble analysert ved hjelp av GPC og funnet å ha en Mn-verdi på 1 320 000.

Eksempel 22. Katalysatorfremstilling

A. Fremstilling av (tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentandienyl)silan-2-(dimetylamino)benzyl-titan(III)-katalysatorkompleks

Komplekset (tert.-butylamid)dimetyl(tetrametyl-η^5-cyklopentadienyl)silantitan(III)klorid ble fremstilt i tetrahydruforan ifølge eksempel 1. Dette kompleks ble behandlet med én ekvivalent av litiumsaltet av dimetylaminotoluen ved romtemperatur i 30 minutter. Løsningsmidlet ble inndampet, og faststoff-residuene ble ekstrahert med pentan, og ekstraktene ble filtrert under fjerning av salt-biprodukter. Pentan-løsningsmidlet ble fjernet fra ekstrakt-filtratet, hvorved man fikk det ønskede titan(III)kompleks.

B. Fremstilling av det homogene katalysatorkompleks på bærer

Et katalysatorkompleks på bærer ble fremstilt hovedsakelig som i eksempel 1, bortsett fra at silisium-

dioksydet var blitt dehydroksylert ved 800°C i 8 timer, og at titan(III)-komplekset ovenfor ble anvendt som organometall-forbindelsen. Den endelige katalysator-komponent-oppslemning hadde en Ti-konsentrasjon på 1,25 millimolar.

C. Katalysator-aktivering

Det ble dannet et aktivert katalysatorkompleks ved at det i en 125 ml flaske ble blandet 3,2 ml av katalysatorkomponent-oppslemningen fremstilt ovenfor, og 1,2 ml av en løsning av boran-aktivatoren fra eksempel 1(b) ved romtemperatur i 3 minutter.

Eksempel 23. Løsnings-polymerisering

Katalysatoren fremstilt i eksempel 22 ble anvendt ved en etylen-okten-1-kopolymerisering under løsnings-prosessbetingelser lik dem som er beskrevet i eksempel 2, bortsett fra at reaktortemperaturen ble holdt ved 140°C under polymeriseringen. Etylen-okten-1-kopolymeren utvunnet ved polymeriseringsreaksjonen veide 236 g (59 000 g polyetylen pr. mmol Ti) og hadde en smelteindeks på 1,2, et I_{10}/I_2-forhold på 6,8 og en densitet på 0,9072 g/cm^3.

Eksempel 24. Katalysatorfremstilling

Titankomplekset og silisiumdioksyd-aluminiumoksan-blandingen ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1. Borat-aktivatorblandingen ble fremstilt som oppslemning ved at [N,N-dimetylanilin][tetrakis(perfluorfenyl)borat] ble suspendert i Isopar E i en mengde på 0,01 mol pr. liter. Det understøttede homogene katalysatorkompleks fremstilt i eksempel 1D ble aktivert ved at 5,0 ml av reaksjonsproduktet fra eksempel 1D ble blandet med (0,005 mmol B) denne borat-aktivatorblanding og omrørt ved 25°C i 10 minutter.

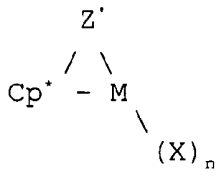
Eksempel 25. Løsningspolymerisering

Polymeriseringen ble utført hovedsakelig som angitt

i eksempel 2, bortsett fra at reaksjonstemperaturen ble holdt på 140°C. Utbyttet var ca. 197 g polyetylen (39 400 g polyetylen pr. mmol Ti tilsatt i reaktoren) basert på mengden polymer isolert fra polymeriserings-
5 løsningen. Polymeren hadde en smelteindeks på 5,8, et I_{10}/I_2-forhold på 7,4 og en densitet på 0,9125 g/cm^3.

P a t e n t k r a v :

10 1. Aktivert homogent katalysatorkompleks på bærer, egnet for homopolymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen med minst én C_3-C_{18}-olefinmonomer under dannelse av en etylenpolymer med snever molekylvektfordeling,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatorkomplekset omfatter
(a) et organometall-kompleks med formel I



hvor

M er et metall i gruppe 4 i elementenes periodiske
25 system,

Cp* er en cyklopentadienylgruppe bundet på en η^5-bindingsmåte til M, eller en slik cyklopentadienylgruppe substituert med fra én til fire substituenter valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl,
30 halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to substituenter tilsammen gir Cp* en kondensert ringstruktur,

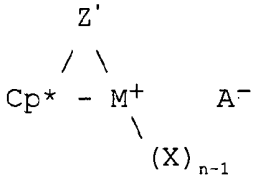
Z' er en divalent del som ikke er en cyklopenta-
35 dienylgruppe eller substituert cyklopentadienylgruppe, idet delen har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, og

X uavhengig ved hver forekomst er en anionisk ligandgruppe med opp til 50 atomer som ikke er hydrogen, og X ikke er en cyklopentadienyl- eller substituert

cyklopentadienylgruppe, og

n er 1 eller 2, avhengig av valensen av M;

(b) en forbindelse eller et kompleks som kan omdanne organometall-komplekset (a) til et kationisk kompleks med formel II

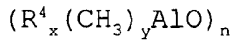


hvor

Cp*, Z', M, X og n er som definert ovenfor, og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion, og

(c) en katalysatorbærer i kontakt med (a) og (b), idet katalysatorbæreren omfatter silisiumdioksyd omsatt med et modifisert metylaluminiumoksan med formelen



hvor R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_{10}-hydrokarbyl, x er fra 0 til 1, y er større enn 0 og inntil 1 og n er et helt tall på fra 3 til 25.

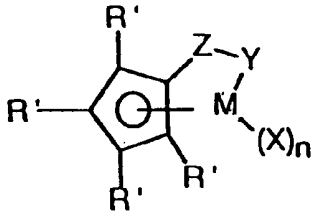
2. Katalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at Z' omfatter bor eller et element i gruppe 14 i det periodiske system, og eventuelt nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen.

3. Katalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at M er titan, zirkonium eller hafnium; X er en monovalent ligandgruppe med opp til 30 atomer som ikke er hydrogen, og n er 1 eller 2.

4. Katalysator ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at X er en C_{1-20}-hydrokarbylgruppe.

5. Katalysator ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at
katalysatorkomplekset omfatter

a) et koordinasjonskompleks som svarer til formelen (III)



hvor R' i hvert tilfelle uavhengig er valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl, halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to hydrokarbyl-substituenter sammen gir Cp* en kondensert ringstruktur, eller et divalent derivat derav,

X i hvert tilfelle uavhengig er en anionisk ligandgruppe valgt fra gruppen som består av hydrid, halogen, alkyl, aryl, silyl, germyl, aryloksy, alkoksy, amid, siloksy, og kombinasjoner av disse med opp til 20 atomer som ikke er hydrogen,

Y er en divalent ligandgruppe som omfatter nitrogen, fosfor, oksygen eller svovel og har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, idet Y er bundet til Z og M gjennom nitrogenet, fosforet, oksygenet eller svovelet,

M er et metall i gruppe 4,

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

R^* i hvert tilfelle uavhengig er valgt fra gruppen som består av hydrogen, alkyl, aryl, silyl, halogenert alkyl, halogenerte arylgrupper med opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, og blandinger av disse, og

n er 1 eller 2, og

b) en aktiverende kokatalysator inneholdende et enkelt boratom.

6. Katalysator ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at Y er -O-, -S-, -NR*-, eller -PR* og R' uavhengig er en C_{1-10}-hydrokarbylgruppe.

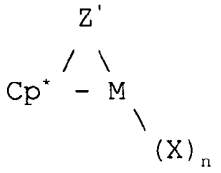
7. Katalysator ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den aktiverende kokatalysator er et alkylcykloboran, trisperfluorfenylboran eller en blanding av disse.

8. Katalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_9-hydrokarbyl, x er fra 0,15 til 0,50, y er fra 0,85 til 0,5 og n er et helt tall på fra 4 til 20.

9. Katalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^4 er valgt blant isobutyl, tertiært butyl og n-oktyl, x er fra 0,2 til 0,4, y er fra 0,8 til 0,6 og n er et helt tall på fra 4 til 15.

10. Fremgangsmåte for fremstilling av et katalysatormateriale på bærer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene

(a) det fremstilles et organometall-kompleks med formel I



hvor

M er et metall i gruppe 4 i det periodiske system,

Cp* er en cyklopentadienylgruppe bundet på en η^5-bindingsmåte til M, eller en slik cyklopentadienylgruppe substituert med fra én til fire substituenter valgt fra gruppen som består av hydrokarbyl, silyl, germyl,

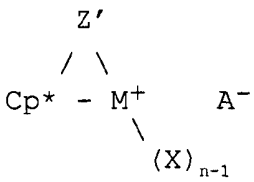
halogen, hydrokarbyloksy, amin, og blandinger av disse, idet substituenten har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen, eller eventuelt to substituenter tilsammen gir Cp* en kondensert ringstruktur,

Z' er en divalent del som ikke er en cyklopentadienylgruppe eller substituert cyklopentadienylgruppe, idet delen har opp til 20 atomer som ikke er hydrogen,

X uavhengig ved hver forekomst er en anionisk ligandgruppe med opp til 50 atomer som ikke er hydrogen, og X ikke er en cyklopentadienyl- eller substituert cyklopentadienylgruppe, og

n er 1 eller 2, avhengig av valensen av M;

(b) (a) omsettes med en forbindelse eller et kompleks som kan omdanne organometall-komplekset (a) til et kationisk kompleks med formel II



hvor

Cp*, Z', M, X og n er som definert med hensyn til ovennevnte formel I, og

A^- er et monovalent, ikke-koordinerende, forenlig anion, og

(c) produktet fra (b) bringes i kontakt med en katalysatorbærer som omfatter silisiumdioksyd omsatt med et modifisert metylaluminiumoksan med formelen

$$(R^4_x(CH_3)_yAlO)_n$$

hvor R^4 er et rettkjedet eller forgrenet C_3-C_{10}-hydrokarbyl, x er fra 0 til 1, y er større enn 0 og inntil 1 og n er et helt tall på fra 3 til 25.

11. Anvendelse av en katalysator som angitt i krav 1-7 for polymerisering av et olefin, diolefin eller en blanding av disse.