



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 12 391 T2 2004.02.05**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 017 701 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 12 391.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/16615**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 938 475.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/014221**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.03.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.02.2004**

(51) Int Cl.7: **C07F 17/00**
C08F 10/00

(30) Unionspriorität:

59000 P	15.09.1997	US
122958	27.07.1998	US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**CAMPBELL, E., Richard, Midland, US; SHANKAR,
B., Ravi, Midland, US; TIMMERS, J., Francis,
Midland, US; ARRIOLA, J., Daniel, Midland, US**

(54) Bezeichnung: **CYCLOPENTAPHENANTHRENYL-TITAN-KOMPLEXE UND POLYMERISATIONSVERFAHREN**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Polymerisationskatalysatoren, die sich von einer Klasse von Gruppe-4-Metallkomplexen ableiten, die besonders zur Verwendung in einem Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Homopolymeren und Copolymeren aus Olefinen und Diolefinen, einschließlich Copolymeren, die zwei oder mehrere Olefine oder Diolefine enthalten, wie Copolymere, die ein aromatisches Monovinylmonomer und Ethylen enthalten, geeignet sind. Zusätzlich erzeugen die Katalysatoren in einzigartiger Weise neue polymere Produkte mit günstigen physikalischen Eigenschaften und einige der Metallkomplexe sind neu.

[0002] Metallkomplexe mit erzwungener Geometrie und Verfahren zur ihrer Herstellung sind in US-A-5,703,187 (entsprechend EP-A-0416815) offenbart. Diese Veröffentlichung lehrt auch die Herstellung von bestimmten neuen Copolymeren aus Ethylen und einem gehinderten Vinylmonomer, einschließlich aromatischer Monovinylmonomere, mit einer pseudostatistischen Einfügung des gehinderten Vinylmonomers darin. Zusätzliche Lehren von Katalysatoren mit erzwungener Geometrie können in US-A-5,321,106; 5,721,185, 5,374,696, 5,470,993, 5,541,349, und 5,486,632, ebenso wie in WO 97/15583 und WO 97/19463 gefunden werden.

[0003] Schneider et al. (Organometallics 1997, 16, 3413–3420; veröffentlicht am 22. Juli 1997) offenbaren die Verwendung von Dimethylsilandiylbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconium-dichlorid, Dimethylsilandiylbis(1-cyclopenta[*h*]phenanthryl)zirconium-dichlorid oder Dimethylsilandiylbis(1-(2-methylcyclopenta[*h*]phenanthryl))zirconium-dichlorid mit Methylalumoxan-Cokatalysator in der Polymerisation von Propen.

[0004] Schneider et al. (J. Organomet. Chem. 545–546 (1997) 291–295; veröffentlicht am 30. Oktober 1997) offenbaren die Verwendung von Cyclopenta[*h*]phenanthrentitan-trichlorid oder des 2-Methyl- oder 2-Phenyl-Derivats desselben mit Methylalumoxan-Cokatalysator bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol.

[0005] **Fig. 1** ist eine ORTEP-Zeichnung, die auf Einkristall-Röntgendaten der Verbindung aus Beispiel 3 basiert.

[0006] **Fig. 2** ist das ¹H-NMR-Spektrum des ES-Copolymers aus Durchgang 5.

[0007] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Katalysatoren zur Olefinpolymerisation bereitgestellt, die einen neutralen Metallkomplex und einen aktivierenden Cokatalysator enthalten, wobei das Molverhältnis von 1) zu 2) von 1 : 10.000 bis 100 : 1 reicht und der Metallkomplex der Formel : CpZMX_xL₁X'_x (1A) entspricht;

wobei Cp ein Cyclopentaphenanthrenylringsystem-Ligand ist, der optional mit einer oder mehreren Ligandengruppen, ausgewählt aus Hydrocarbyl-, Silyl-, Germyl-, Halogenid-, Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsiloxy-, Hydrocarbylsilylamino-, Di(hydrocarbyl)amino-, Hydrocarbylenamino-, Di(hydrocarbyl)phosphino-, Hydrocarbylenphosphino-, Hydrocarbylsulfido-, halogensubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbyloxysubstituierten Hydrocarbyl-, silylsubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsiloxysubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsilylamino-substituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)aminosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenaminosubstituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenphosphinosubstituierten Hydrocarbyl- oder hydrocarbylsulfidosubstituierten Hydrocarbylligandengruppen, substituiert ist, wobei diese Ligandengruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist und optional zwei oder mehrere der vorstehenden Ligandengruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und weiterhin optional ein oder mehrere Kohlenstoffe des Cyclopentaphenanthrenylringsystems durch ein Stickstoff- oder Phosphoratom ersetzt sein können.

[0008] M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ist;

Z eine divalente Einheit ist, der es an delokalisierten π-Elektronen fehlt und die kovalent an Cp und M gebunden ist, oder solch eine Einheit ist „die eine σ-Bindung, durch welche sie an Cp gebunden ist, und ein neutrales Zwei-Elektronen-Paar, das fähig ist, eine koordinativkovalente Bindung an M auszubilden, aufweist, wobei dieses Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente enthält und ferner Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff enthält;

X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donor-Verbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2, oder 3 ist;

1 eine ganze Zahl von 0 to 2 ist und

x' gleich 0 oder 1 ist.

[0009] Die Metallkomplexe können als isolierte Kristalle, optional in reiner Form, oder als eine Mischung mit anderen Komplexen in Form eines solvatisierten Addukts, optional in einem Lösungsmittel, insbesondere einem organischen Lösungsmittel, ebenso wie in Form eines Dimers oder Chelatderivats derselben vorliegen, wobei der Chelatbildner ein organischer Stoff wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ist.

[0010] In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung neutrale Metallkomplexe der Formel 1B oder 1C wie hiernach definiert bereit.

[0011] Weiterhin wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen be-

R¹ unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl, Germyl, Halogenid, Hydrocarbyloxy, Hydrocarbylsiloxy, Hydrocarbylsilylamino, Di(hydrocarbyl)amino, Hydrocarbylenamino, Di(hydrocarbyl)phosphino, Hydrocarbylenphosphino, Hydrocarbylsulfido, halogensubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbyloxysubstituiertes Hydrocarbyl, silylsubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsiloxysubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsilylamino-substituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)amino-substituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenamino-substituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)phosphino-substituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenphosphino-substituiertes Hydrocarbyl, oder hydrocarbylsulfido-substituiertes Hydrocarbyl ist, wobei diese R¹-Gruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist und optional zwei oder mehrere der vorstehenden benachbarten R¹-Gruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und dabei ein gesättigtes oder ungesättigtes anelliertes Ringsystem bilden und weiterhin optional ein oder mehrere der Kohlenstoffe von jedem der Ringe durch ein Stickstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein können;

Z eine divalente Einheit ist, der es an n-Elektronen mangelt, oder solch eine Einheit ist, die eine σ -Bindung und ein neutrales Zwei-Elektronen-Paar, das fähig ist, eine koordinativ-kovalente Bindung an M zu bilden, aufweist, wobei dieses Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente enthält und weiterhin Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff enthält;

X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist, ausschließlich der Klasse von Liganden, die cyclische Ligandengruppen sind, die an M über delokalisierte n-Elektronen gebunden sind;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donor-Verbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2, oder 3 ist;

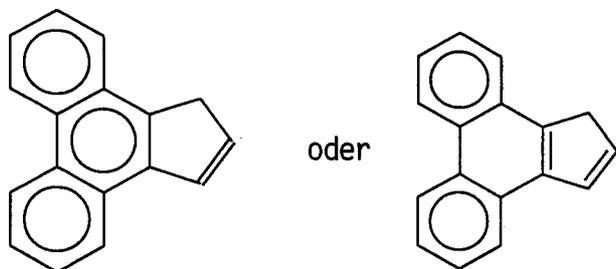
l eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und

x' gleich 0 oder 1 ist.

[0018] In den Metallkomplexen sind bevorzugte L-Gruppen Kohlenmonoxid; Phosphine, insbesondere Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin und Bis(1,2-dimethylphosphino)ethan; P(OR⁴)₃, worin R⁴ gleich C₁₋₂₀-Hydrocarbyl ist; Ether, insbesondere Tetrahydrofuran; Amine, insbesondere Pyridin, Bipyridin, Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Triethylamin; Olefine und neutrale konjugierte Diene mit 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen. Komplexe, die solche neutralen Dien-L-Gruppen enthalten, sind solche, worin das Metall in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt.

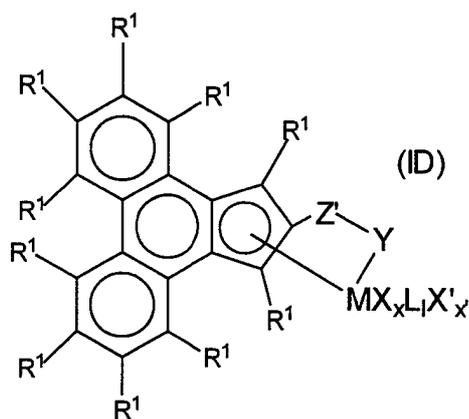
[0019] Weiterhin wird X in Bezug auf die Metallkomplexe vorzugsweise aus Hydro, Halogen, Hydrocarbyl, Silyl und N,N-dialkylamino-substituiertem Hydrocarbyl ausgewählt. Die Zahl der X-Gruppen hängt von der Oxidationsstufe von M, davon, ob Z divalent ist oder nicht und ob irgendwelche neutralen Dien-Gruppen oder divalente X'-Gruppen vorhanden sind, ab. Der Fachmann wird verstehen, dass die Menge der verschiedenen Substituenten und die Identität von Z ausgewählt werden, um Ladungsausgleich zu gewährleisten, wobei ein neutraler Metallkomplex resultiert. Zum Beispiel ist x', wenn Z divalent ist und x gleich null ist, zwei weniger als die formale Oxidationsstufe von M. Wenn Z eine neutrale koordinativ-kovalente Zwei-Elektronen-Bindungsstelle enthält und M in einer formalen Oxidationsstufe von +3 vorliegt, kann x gleich null und x' gleich 1 sein oder x kann gleich 2 und x' gleich null sein. In einem letzten Beispiel kann Z, wenn M in einer formalen Oxidationsstufe von +2 vorliegt, eine divalente Ligandengruppe sein, wobei x und x' beide gleich null sind und eine neutrale L-Ligandengruppe vorhanden sein kann.

[0020] Cyclopentaphenanthrenylliganden sind bekannte Liganden oder können unter Verwendung von veröffentlichten Techniken oder zu veröffentlichten Techniken analogen Techniken ohne weiteres vom Fachmann aus bekannten Verbindungen hergestellt werden. Zum Beispiel ist 1H-Cyclopenta[*l*]phenanthren, das der Formel:



entspricht, eine bekannte Verbindung. Sie, ebenso wie das korrespondierende Lithiumsalz 1H-Cyclopenta[*l*]phenanthren-2-yl wurden in J. Org. Chem. (54), 171–175 (1989) offenbart.

[0021] Bevorzugtere Cyclopentaphenanthrenylliganden-Ligand-Metallkomplexe, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind 1H-Cyclopenta[*l*]phenanthren-2-yl-Komplexe entsprechend der Formel:



worin:

R^1 bei jedem Auftreten Wasserstoff oder eine Hydrocarbyl-, Amino- oder aminosubstituierte Hydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

Y gleich $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $-PR^5-$; $-NR^5_2$, oder $-PR^5_2$ ist;

Z' gleich SiR^5_2 , CR^5 , $SiR^5_2SiR^5_2$, $CR^5_2CR^5_2$, CR^5-CR^5 , $CR^5_2SiR^5_2$, BR^5 oder GeR^5_2 ist;

R^5 bei jedem Auftreten unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Mitglied ausgewählt aus Hydrocarbyl, Hydrocarbylaxy, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogeniertem Aryl und Kombinationen daraus ist, wobei dieses R^5 bis zu 20 Nichtwasserstoffatome aufweist und optional zwei R^5 -Gruppen von Z' (wenn R^5 nicht Wasserstoff ist) oder eine R^5 -Gruppe von Z' und eine R^5 -Gruppe von Y ein Ringsystem bilden, und

(a) x und x' beide 0 sind, 1 gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und L ein neutrales konjugiertes oder nicht konjugiertes Dien ist, das optional mit ein oder mehreren Hydrocarbylgruppen substituiert ist, wobei dieses L bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweist und an M über delokalisierte π -Elektronen desselben gebunden ist;

(b) x gleich 0 ist, x' gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist, X' ein dianionischer Ligand, ausgewählt aus Hydrocarbadiyl-, Oxyhydrocarbylen- und Hydrocarbylendioxygruppen, ist, wobei diese X' -Gruppe bis zu 30 Nichtwasserstoffatome aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie zuvor definiert ist;

(c) x gleich 1 ist, x' gleich 0 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 vorliegt, X eine stabilisierende anionische Ligandengruppe, ausgewählt aus Allyl, 2-(N,N-Dimethylamino)phenyl, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl und 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl, ist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie zuvor definiert ist oder

(d) x gleich 2 ist, x' gleich null ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 oder, wenn Y gleich $-NR^5_2$ oder $-PR^5_2$ ist, in der formalen Oxidationsstufe +3 ist, X ein anionischer Ligand, ausgewählt aus Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Di(hydrocarbyl)amido-, Di(hydrocarbyl)phosphido-, Hydrocarbylsulfido- und Silylgruppen, ebenso wie halogen-, di(hydrocarbyl)amino-, hydrocarbyloxy- und di(hydrocarbyl)phosphino-substituierten Derivaten derselben, ist, wobei diese X-Gruppe bis zu 30 Atome, Wasserstoff nicht mitgezählt, aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie zuvor definiert ist.

[0022] Am meisten bevorzugte Metallkomplexe sind solche gemäß der vorstehenden Formel (ID),

(a) x und x' sind beide 0, 1 ist 1, M ist Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 und L ist 1,4-Diphenyl-1,3-butadien oder 1,3-Pentadien;

(b) x und 1 sind beide 0, x' ist 1, M ist Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 und X' ist eine 1,4-Butadienylgruppe, die einen Metalloccyclopentenring mit M bildet,

(c) x ist gleich 1, 1 und x' sind beide 0, M ist Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 und X ist 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl oder

(e) x ist gleich 2, 1 und x' sind beide 0, M ist Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 und X ist unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Methyl, Benzyl oder Halogenid.

[0023] Besonders bevorzugte Koordinationskomplexe entsprechend der vorstehenden Formel (ID) sind in einzigartiger Weise in Abhängigkeit von der speziellen Endverwendung desselben substituiert. Insbesondere umfassen hochnützliche Metallkomplexe zur Verwendung in Katalysatorzusammensetzungen für die Copolymerisation von Ethylen, einem oder mehreren aromatischen Monovinylmonomeren und optional einem α -Olefin, cyclischen Olefin oder Diolefin die vorstehenden Komplexe (ID), worin M gleich Titan ist, X gleich Chlorid oder Methyl ist, Z' gleich Dimethylsilandiyl ist, Y gleich t-Butylamido oder Phenylamido ist, x gleich 2 ist und 1 und x' gleich 0 sind oder worin M gleich Titan ist, X' gleich 1,3-Pentadien ist, Z' gleich Dimethylsilandiyl ist, Y gleich t-Butylamido oder Phenylamido ist, x und x' gleich 0 sind und 1 gleich 1 ist.

[0024] Beispielhafte Metallkomplexe, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden

anthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl und (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[I]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl.

[0025] Die Komplexe können durch Vereinigen eines Gruppe-4-Metall-Tetrahalogenid- oder -Tetraamidsalzes mit dem entsprechenden Cyclopentaphenanthrenylringsystem-Ligand-Dianion in einem inerten Verdünnungsmittel hergestellt werden. Optional kann ein Reduktionsmittel eingesetzt werden, um die Komplexe in der niedrigeren Oxidationsstufe herzustellen, und Standardvorgehensweisen für den Ligandenaustausch können verwendet werden, um unterschiedliche Ligandensubstituenten herzustellen. Prozesse, die geeigneterweise zur Verwendung hierin angepasst sind, sind den synthetisch arbeitenden Organometallchemikern wohlbekannt. Die Synthesen werden vorzugsweise in einem geeigneten nicht wechselwirkenden Lösungsmittel bei einer Temperatur von -100 bis 300°C , vorzugsweise von -78 bis 100°C , am meisten bevorzugt von 0 bis 50°C , durchgeführt. Mit dem Begriff "Reduktionsmittel" ist hierin ein Metall oder eine Verbindung gemeint, die unter reduzierenden Bedingungen bewirkt, dass das Metall M von einer höheren in eine niedrigere Oxidationsstufe reduziert wird. Beispiele für geeignete metallische Reduktionsmittel sind Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Aluminium und Zink, Legierungen von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen wie Natrium/Quecksilber-Amalgam und Natrium/Kalium-Legierung. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel in Verbindungsform sind Natriumnaphtalenid, Kaliumgraphit, Lithiumalkyle, Lithium- oder Kaliumalkadienyle und Grignard-Reagenzien. Am meisten bevorzugte Reduktionsmittel sind die Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, insbesondere Lithium- und Magnesiummetall.

[0026] Geeignete Reaktionsmedien für die Bildung Komplexe umfassen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether und cyclische Ether, insbesondere verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe wie Isobutan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Mischungen derselben; cyclische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Mischungen derselben; aromatische und hydrocarbylsubstituierte aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylol, C_{1-4} -Dialkylether, C_{1-4} -Dialkyletherderivate von (Poly)alkylenglykolen und Tetrahydrofuran. Mischungen der vorstehenden sind auch geeignet.

[0027] Die Komplexe werden durch Kombination mit einem aktivierenden Cokatalysator oder durch Verwendung einer Aktivierungstechnik katalytisch aktiv gemacht. Geeignete aktivierende Cokatalysatoren zur Verwendung hierin umfassen polymere oder oligomere Alumoxane, insbesondere Methylalumoxan, triisobutylaluminiummodifiziertes Methylalumoxan oder Isobutylalumoxan; neutrale Lewis-Säuren wie C_{1-30} -hydrocarbylsubstituierte Gruppe-13-Verbindungen, insbesondere Tri(hydrocarbyl)aluminium- oder Tri(hydrocarbyl)boranverbindungen, und halogenierte (einschließlich perhalogenierte) Derivate derselben mit 1 bis 10 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbyl- oder halogenierten Hydrocarbylgruppe, spezieller perfluorierte Tri(aryl)boranverbindungen und am speziellsten Tris(pentafluorphenyl)boran; nichtpolymere kompatible nicht koordinierende ionenbildende Verbindungen (einschließlich der Verwendung solcher Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen), insbesondere die Verwendung von Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Carbonium-, Silylium- oder Sulfoniumsalzen von kompatiblen nicht koordinierenden Anionen oder Ferroceniumsalzen von kompatiblen nicht koordinierenden Anionen; Masselektrolyse (hiernach im Detail erklärt) und Kombinationen der vorstehenden aktivierenden Cokatalysatoren und Techniken. Die vorstehenden aktivierenden Cokatalysatoren und Aktivierungstechniken wurden zuvor in Bezug auf unterschiedliche Metallkomplexe in den folgenden Referenzen ge-

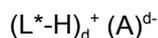
lehrt: US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,350,723 und EP-A-520,732 (äquivalent zu U. S. Aktenzeichen Nr. 07/876,268).

[0028] Kombinationen von neutralen Lewis-Säuren, insbesondere die Kombination einer Trialkylaluminium-Verbindung mit 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe und einer halogenierten Tri(hydrocarbyl)boran-Verbindung mit 1 bis 20 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbylgruppe, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, weitere Kombinationen solcher neutralen Lewis-Säure-Mischungen mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen einer einzelnen neutralen Lewis-Säure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan sind besonders günstige aktivierende Cokatalysatoren. Bevorzugte Molverhältnisse von Gruppe-4-Metallkomplex zu Tris(pentafluorphenyl)boran zu Alumoxan reichen von 1 : 1 : 1 bis 1 : 5 : 20, bevorzugter von 1 : 1 : 1,5 bis 1 : 5 : 10.

[0029] Geeignete ionenbildende Verbindungen, die als Cokatalysatoren in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten ein Kation, das eine Brönsted-Säure ist, die fähig ist, ein Proton zu liefern, und ein kompatibles nicht koordinierendes Anion A. Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "nicht koordinierend" ein Anion oder eine Substanz, die entweder nicht an den Gruppe-4-metallhaltigen Vorläuferkomplex und das katalytische Derivat, das sich daraus ableitet, koordiniert oder die nur schwach an solche Komplexe koordiniert ist und dabei ausreichend labil bleibt, um durch eine neutrale Lewis-Base verdrängt zu werden. Ein nicht koordinierendes Anion bezieht sich speziell auf ein Anion, das, wenn es als ein ladungsausgleichendes Anion in einem kationischen Metallkomplex fungiert, keinen anionischen Substituenten oder ein Fragment davon auf dieses Kation überträgt und dabei neutrale Komplexe bildet. "Kompatible Anionen" sind Anionen, die, wenn sich der anfangs gebildete Komplex zersetzt, nicht bis zur Neutralität abgebaut werden und die die gewünschte nachfolgende Polymerisation oder andere Verwendungen des Komplexes nicht stören.

[0030] Bevorzugte Anionen sind solche, die einen einzelnen Koordinationskomplex, der einen ladungstragenden Metall- oder Metalloidkern aufweist, enthalten, wobei das Anion fähig ist, die Ladung der aktiven Katalysatorspezies (des Metallkations), die gebildet werden kann, wenn die beiden Komponenten vereinigt werden, auszugleichen. Weiterhin sollte dieses Anion ausreichend labil sein, um durch olefinische, diolefinische und acetylenisch ungesättigte Verbindungen oder andere neutrale Lewis-Basen wie Ether oder Nitrile verdrängt zu werden. Geeignete Metalle umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Aluminium, Gold und Platin. Geeignete Metalloide umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Bor, Phosphor und Silicium. Verbindungen, die Anionen enthalten, die Koordinationskomplexe mit einem einzelnen Metall- oder Metalloidatom aufweisen, sind natürlich wohlbekannt und viele, insbesondere solche Verbindungen, die ein einzelnes Boratom in dem anionischen Teil enthalten, sind kommerziell erhältlich.

[0031] Vorzugsweise können solche Cokatalysatoren durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin:

L* eine neutrale Lewis-Base ist;

(L*-H)⁺ eine konjugierte Brönsted-Säure von L* ist;

A^{d-} ein nicht koordinierendes kompatibles Anion mit einer Ladung von dist und

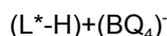
d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0032] Bevorzugter entspricht A^{d-} der Formel : [M'Q₄]⁻;

worin:

M' gleich Bor oder Aluminium in der formalen Oxidationsstufe +3 ist und Q unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ausgewählt aus Hydrid-, Dialkylamido-, Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxid-, halogensubstituierten Hydrocarbyl-, halogensubstituierten Hydrocarbyloxy- und halogensubstituierten Silylhydrocarbylresten (einschließlich perhalogenierter Hydrocarbyl-, perhalogenierter Hydrocarbyloxy- und perhalogenierter Silylhydrocarbylreste), wobei dieses Q bis zu 20 Kohlenstoffe aufweist, unter der Voraussetzung, dass Q bei nicht als einem Auftreten Halogenid ist. Beispiele für geeignete Hydrocarbyloxid-Q-Gruppen sind in US-A-5,296,433 offenbart.

[0033] In einer bevorzugteren Ausführungsform ist d gleich 1, d. h. das Gegenion hat eine einzelne negative Ladung und ist A⁻. Aktivierende Cokatalysatoren, die Bor enthalten, die besonders nützlich bei der Herstellung von Katalysatoren dieser Erfindung sind, können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin:

L* wie zuvor definiert ist;

B gleich Bor in einer formalen Oxidationsstufe von 3 ist und

Q eine Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, fluorierte Hydrocarbyl-, fluorierte Hydrocarbyloxy- oder fluorierte Silylhydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Nichtwasserstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass Q bei nicht mehr als einem Auftreten Hydrocarbyl ist.

[0034] Bevorzugte Lewis-Base-Salze sind Ammoniumsalze, bevorzugter Trialkylammoniumsalze, die ein oder mehrere C₁₂₋₄₀-Alkylgruppen enthalten. Am meisten bevorzugt ist Q bei jedem Auftreten eine fluorierte Arylgruppe, insbesondere eine Pentafluorphenylgruppe.

[0035] Veranschaulichende, aber nicht beschränkende Beispiele für Borverbindungen, die als ein aktivierender Cokatalysator bei der Herstellung der verbesserten Katalysatoren dieser Erfindung verwendet werden können, sind

trisubstituierte Ammoniumsalze wie:

Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(sek.-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-n-butyltris(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-benzyltris(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(4-(triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-pentafluorphenoxytris(pentafluorphenyl)borat, N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dimethyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Methyldioctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat;

Dialkylammoniumsalze wie:

Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Dioctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat;

trisubstituierte Phosphoniumsalze wie:

Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Methyldioctadecylphosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat;

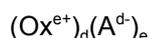
disubstituierte Oxoniumsalze wie:

Diphenyloxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Di(o-tolyl)oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Di(octadecyl)oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat;

disubstituierte Sulfoniumsalze wie: Di(o-tolyl)sulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Methyloctadecylsulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0036] Bevorzugte (L*-H)⁺-Kationen sind Methyldioctadecylammonium und Dimethyloctadecylammonium.

[0037] Ein anderer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator enthält ein Salz eines kationischen Oxidationsmittels und eines nicht koordinierenden kompatiblen Anions, dargestellt durch die Formel:



worin:

Ox^{e+} ein kationisches Oxidationsmittel mit einer Ladung von e+ ist;

e eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

A^{d-} und d wie zuvor definiert sind.

[0038] Beispiele für kationische Oxidationsmittel umfassen: Ferrocenium, hydrocarbylsubstituiertes Ferrocenium, Ag⁺ oder Pb⁺². Bevorzugte Ausführungsformen von A^{d-} sind solche Anionen, die zuvor in Bezug auf die Brönstedsäurehaltigen aktivierenden Cokatalysatoren definiert wurden, insbesondere Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0039] Ein anderer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator enthält eine Verbindung, die ein Salz eines Carbeniumions und eines nicht koordinierenden kompatiblen Anions ist, dargestellt durch die Formel:



worin:

C⁺ ein C₁₋₂₀-Carbeniumion ist und A wie zuvor definiert ist. Ein bevorzugtes Carbeniumion ist das Tritylkation,

d. h. Triphenylmethylium.

[0040] Ein weiterer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator enthält eine Verbindung, die ein Salz eines Silyliumions und eines nicht koordinierenden kompatiblen Anions ist, dargestellt durch die Formel:



worin:

R^6 gleich C_{1-10} -Hydrocarbyl ist und A wie zuvor definiert ist.

[0041] Bevorzugte aktivierende Silyliumion-salz-Cokatalysatoren sind Trimethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und ethersubstituierte Addukte derselben. Silyliumion-salze wurden zuvor generisch in J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383–384, ebenso wie Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430–2443 offenbart. Die Verwendung der obigen Silyliumion-salze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in US-A-5,625,087 beschrieben.

[0042] Bestimmte Komplexe von Alkoholen, Mercaptanen, Silanolen und Oximen mit Tris(pentafluorphenyl)boran sind auch wirksame Katalysatoraktivatoren und können gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Solche Cokatalysatoren sind in US-A-5,296,433 offenbart.

[0043] Die Technik der Masselektrolyse umfasst die elektrochemische Oxidation des Metallkomplexes unter Elektrolysebedingungen in Gegenwart eines Leitelektrolyten, der ein nicht koordinierendes inertes Anion enthält. Bei der Technik werden Lösungsmittel, Leitelektrolyte und elektrolytische Potentiale für die Elektrolyse verwendet, so dass Elektrolyseprodukte, die den Metallkomplex katalytisch inaktiv machen würden, während der Reaktion nicht wesentlich gebildet werden. Spezieller sind geeignete Lösungsmittel Materialien, die: unter den Bedingungen der Elektrolyse (im Allgemeinen Temperaturen von 0 bis 100°C) flüssig sind, fähig sind, den Leitelektrolyten zu lösen, und inert sind. "Inerte Lösungsmittel" sind solche, die unter den Reaktionsbedingungen, die für die Elektrolyse eingesetzt werden, nicht reduziert oder oxidiert werden. Es ist im Allgemeinen in Anbetracht der gewünschten Elektrolysereaktion möglich, ein Lösungsmittel und einen Leitelektrolyten zu wählen, die durch das elektrische Potential, das für die gewünschte Elektrolyse verwendet wird, nicht beeinflusst werden. Bevorzugte Lösungsmittel umfassen Difluorbenzol (alle Isomere), Dimethoxyethan (DME) und Mischungen derselben.

[0044] Die Elektrolyse kann in einer Standardelektrolysezelle, die eine Anode und eine Kathode (auch als die Arbeitselektrode bzw. Gegenelektrode bezeichnet) enthält, durchgeführt werden. Geeignete Materialien zur Konstruktion der Zelle sind Glas, Kunststoff, Keramik und glasbeschichtetes Metall. Die Elektroden sind aus inerten leitfähigen Materialien hergestellt, womit leitfähige Materialien gemeint sind, die durch die Reaktionsmischung oder Reaktionsbedingungen nicht beeinflusst werden. Platin oder Palladium sind bevorzugte inerte leitfähige Materialien. Normalerweise trennt eine ionenpermeable Membran wie eine feine Glasfritte die Zelle in getrennte Kammern, die Kammer der Arbeitselektrode und die Kammer der Gegenelektrode. Die Arbeitselektrode ist in ein Reaktionsmedium getaucht, das den zu aktivierenden Metallkomplex, Lösungsmittel, Leitelektrolyten und irgendwelche anderen Materialien, die zur Moderation der Elektrolyse oder Stabilisierung des resultierenden Komplexes gewünscht sind, enthält. Die Gegenelektrode ist in eine Mischung aus dem Lösungsmittel und Leitelektrolyten getaucht. Die gewünschte Spannung kann durch theoretische Berechnungen oder experimentell durch Sweepen der Zelle unter Verwendung einer Bezugslektrode wie einer Silberlektrode, die in den Zellelektrolyten getaucht ist, bestimmt werden. Der Hintergrundzellstrom, die Stromentnahme in Abwesenheit der gewünschten Elektrolyse, wird auch bestimmt. Die Elektrolyse ist abgeschlossen, wenn der Strom von dem gewünschten Niveau auf das Hintergrundniveau abfällt. In dieser Art und Weise kann vollständiger Umsatz des ursprünglichen Metallkomplexes leicht festgestellt werden.

[0045] Geeignete Leitelektrolyte sind Salze, die ein Kation und ein kompatibles nicht koordinierendes Anion A^- enthalten. Bevorzugte Leitelektrolyte sind Salze entsprechend der Formel G^+A^- , worin:

G^+ ein Kation ist, das gegenüber dem End- und Ausgangskomplex nicht reaktiv ist, und

A wie zuvor definiert ist.

[0046] Beispiele für Kationen G^+ umfassen tetrahydrocarbylsubstituierte Ammonium- oder Phosphoniumkationen mit bis zu 40 Nichtwasserstoffatomen. Bevorzugte Kationen sind die Tetra(n-butylammonium)- und Tetraethylammoniumkationen.

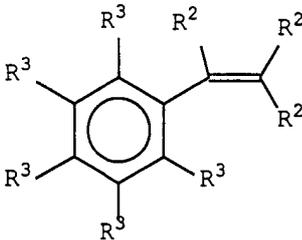
[0047] Während der Aktivierung der Komplexe der vorliegenden Erfindung durch Masselektrolyse wandert das Kation des Leitelektrolyten zu der Gegenelektrode und A wandert zu der Arbeitselektrode, um das Anion des resultierenden oxidierten Produktes zu werden. Entweder das Lösungsmittel oder das Kation des Leitelektrolyten werden an der Gegenelektrode in äquimolarer Menge zu der Menge an oxidiertem Metallkomplex, der an der Arbeitselektrode gebildet wird, reduziert. Bevorzugte Leitelektrolyte sind Tetrahydrocarbylammoniumsalze von Tetrakis(perfluoraryl)boraten mit 1 bis 10 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbyl- oder Perfluorarylgruppe, insbesondere Tetra(n-butylammonium)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Die vorstehende Technik ist

zuvor in US-A-5,372,682 offenbart worden.

[0048] Das eingesetzte Molverhältnis von Katalysator/Cokatalysator reicht vorzugsweise von 1 : 10.000 bis 100 : 1, bevorzugter von 1 : 5000 bis 10 : 1, am meisten bevorzugt von 1 : 1000 bis 1 : 1. Alumoxan, wenn es selbst als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einer großen Menge, im Allgemeinen in der mindestens 100fachen Menge des Metallkomplexes auf einer molaren Basis eingesetzt. Tris(pentafluorphenyl)boran, wenn es als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einem Molverhältnis zu dem Metallkomplex von 0,5 : 1 bis 10 : 1, bevorzugter von 1 : 1 bis 6 : 1, am meisten bevorzugt von 1 : 1 bis 5 : 1 eingesetzt. Die verbleibenden aktivierenden Cokatalysatoren werden im Allgemeinen in etwa äquimolarer Menge zu dem Metallkomplex eingesetzt.

[0049] Die Katalysatoren, ob sie in irgendeinem der vorstehenden Verfahren unterstützt sind oder nicht, können verwendet werden, um ethylenisch und/oder acetylenisch ungesättigte Monomere mit 2 bis 100.000 Kohlenstoffatomen entweder alleine oder in Kombination zu polymerisieren. Die Monomere zur Verwendung hierin umfassen aliphatische und aromatische Verbindungen, die vinyliche Ungesättigtkeit enthalten, ebenso wie cyclische ungesättigte Verbindungen wie Cyclobuten, Cyclopenten und Norbornen, einschließlich Norbornen, das an der 5- und 6-Position mit C_{1-20} -Hydrocarbylgruppen substituiert ist, und Diolefine. Auch umfasst sind Mischungen von solchen Monomeren, insbesondere Mischungen von C_{2-8} -Olefinen mit C_{4-40} -Diolefinverbindungen. Beispiele der letzteren Verbindungen umfassen Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien und Norbornadien. Langkettige vinylterminierte Monomere können während des Polymerisationsprozesses gebildet werden, zum Beispiel durch das Phänomen der β -Hydrid-Eliminierung eines Protons aus einer wachsenden Polymerkette. Dieser Prozess resultiert in der Einfügung von solchen extrem langen Ketten aus vorgeformtem Polymer in das resultierende Polymer, das heißt langkettige Verzweigung. Die Katalysatoren und Verfahren hierin sind insbesondere zur Verwendung bei der Herstellung von Ethylen/Propylen-, Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/Styrol- und Ethylen/1-Octen-Copolymeren ebenso wie Terpolymeren von Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dien, als EPDM-Polymere bezeichnet, Terpolymeren von Ethylen, Propylen und Styrol, als EPS-Polymere bezeichnet, oder Terpolymeren von Ethylen, Styrol und einem nicht konjugierten Dien, als ESDM-Polymere bezeichnet, geeignet.

[0050] Aromatische Vinylmonomere zur Verwendung hierin umfassen arylsubstituierte C_{8-20} -Ethylenverbindungen mit der Formel:



worin:

R^2 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl ist und R^3 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten R^2 oder Halogen ist.

[0051] Bevorzugte Monomere umfassen die C_{2-20} -Olefine, insbesondere Ethylen, Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen, langkettige makromolekulare α -Olefine und Mischungen derselben. Andere bevorzugte Monomere umfassen Styrol, C_{1-4} -alkylsubstituiertes Styrol, Tetrafluorethylen, Norbornen, Vinylbenzocyclobutan, Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexan, 4-Vinylcyclohexen, Divinylbenzol und Mischungen derselben mit Ethylen.

[0052] Bevorzugtere Monomere umfassen eine Kombination aus Ethylen und einem oder mehreren Comonomeren, ausgewählt aus aromatischen Monovinylmonomeren, 4-Vinylcyclohexen, Vinylcyclohexan, Norbornadien, Ethylidennorbornen, aliphatischen C_{3-10} - α -Olefinen (insbesondere Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen) und C_{4-40} -Dienen. Am meisten bevorzugte Monomere sind Mischungen aus Ethylen und Styrol; Mischungen aus Ethylen, Propylen und Styrol; Mischungen aus Ethylen, Styrol und einem nicht konjugierten Dien, insbesondere Ethylidennorbornen oder 1,4-Hexadien, und Mischungen aus Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dien, insbesondere Ethylidennorbornen oder 1,4-Hexadien.

[0053] Im Allgemeinen kann die Polymerisation bei Bedingungen durchgeführt werden, die im Stand der Technik für Polymerisationsreaktionen des Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-Typs wohlbekannt sind, d. h. Temperaturen von 0 bis 250°C, vorzugsweise 30 bis 200°C und Drücke von Atmosphärendruck bis 10.000 Atmosphären (1 bis 10.000 bar). Suspensions-, Lösungs-, Aufschlammungs-, Gasphasen-, Feststoffpulverpolymerisation oder andere Prozessbedingungen können eingesetzt werden, falls gewünscht. Ein Träger, insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder ein Polymer (insbesondere Poly(tetrafluorethylen) oder ein Poly-

olefin) kann eingesetzt werden und wird günstigerweise eingesetzt, wenn die Katalysatoren in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren verwendet werden. Der Träger wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, um ein Gewichtsverhältnis von Katalysator (bezogen auf Metall) zu Träger von 1 : 100.000 bis 1 : 10, bevorzugter von 1 : 50.000 bis 1 : 20 und am meisten bevorzugt von 1 : 10.000 bis 1 : 30 bereitzustellen.

[0054] Bei den meisten Polymerisationsreaktionen reicht das eingesetzte Molverhältnis von Katalysator zu polymerisierbaren Verbindungen von 10^{-12} : 1 bis 10^{-1} : 1, bevorzugter von 10^{-9} : 1 bis 10^{-5} : 1.

[0055] Geeignete Lösungsmittel, die für die Lösungspolymerisation verwendet werden, sind inerte Flüssigkeiten. Beispiele umfassen geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Isobutan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Mischungen derselben; cyclische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Mischungen derselben; perfluorierte Kohlenwasserstoffe wie perfluorierte C_{4-10} -Alkane und alkylsubstituierte aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol. Geeignete Lösungsmittel umfassen auch flüssige Olefine, die als Monomere oder Comonomere fungieren können.

[0056] Die Katalysatoren können in Kombination mit mindestens einem weiteren homogenen oder heterogenen Polymerisationskatalysator in dem gleichen Reaktor oder in getrennten Reaktoren, die in Reihe oder parallel miteinander verbunden sind, verwendet werden, um Polymermischungen mit günstigen Eigenschaften herzustellen. Ein Beispiel eines solchen Verfahrens ist in WO-A-9400500, äquivalent zu U.S.-Aktenzeichen Nr. 07/904,770, ebenso wie in Aktenzeichen Nr. 08/10958, eingereicht am 29. Januar 1993 (äquivalent zu WO-A-9417112) offenbart.

[0057] Unter Verwendung der vorliegenden Katalysatoren werden ohne weiteres Interpolymere von Ethylen, einem oder mehreren aromatischen Vinylmonomeren und optional einem α -Olefin oder Diolefin mit Dichten von $0,85 \text{ g/cm}^3$ bis $1,1 \text{ g/cm}^3$, Schmelzflussgeschwindigkeiten von $0,01$ bis $20,0 \text{ dg/min}$ und Einfügung von großen Mengen an aromatischem Vinylmonomer in einer pseudostatistischen Art und Weise in einem hocheffizienten Verfahren erlangt. Pseudostatistische Einfügung von aromatischen Vinylmonomeren ist ein wohlbekanntes Phänomen, in welchem das Monomer im Wesentlichen statistisch in das Polymer eingefügt wird, mit der Ausnahme, dass zwei solche aromatischen Vinylmonomere mit der gleichen Orientierung einander in der Polymerkette nicht folgen dürfen. Die Vorgehensweise wurde zuvor in US-A-5,703,187 gelehrt.

[0058] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung sind auch besonders vorteilhaft für die Herstellung von Ethylenhomopolymeren, Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren und Interpolymeren von Ethylen, einem Dien und optional ein C_{3-20} - α -Olefin mit hohen Anteilen an langkettiger Verzweigung und Comonomereinfügung. Die Verwendung der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung in kontinuierlichen Polymerisationsverfahren, insbesondere kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren, erlaubt erhöhte Reaktortemperaturen, die die Bildung von vinylterminierten Polymerketten, die in ein wachsendes Polymer eingefügt werden können, begünstigen, wodurch sich eine langkettige Verzweigung ergibt. Die Verwendung der vorliegenden Katalysatorzusammensetzung erlaubt vorteilhafterweise die wirtschaftliche Herstellung von Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren mit einer Verarbeitbarkeit ähnlich zu der von radikalisch hergestelltem Hochdruckpolyethylen niedriger Dichte.

[0059] Die vorliegenden Katalysatorzusammensetzungen können vorteilhafterweise eingesetzt werden, um Olefinpolymere mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften herzustellen, indem Ethylen alleine oder Ethylen/ α -Olefinmischungen mit geringen Anteilen eines "H"-Verzweigung induzierenden Diens, wie Norbornadien, 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien, polymerisiert werden. Die einzigartige Kombination von erhöhten Reaktortemperaturen, hohem Molekulargewicht (oder niedrigen Schmelzindizes) bei hohen Reaktortemperaturen und hoher Comonomerreaktivität erlaubt die vorteilhafterweise die wirtschaftliche Herstellung von Polymeren mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften und hervorragender Verarbeitbarkeit. Vorzugsweise enthalten solche Polymere Ethylen, ein C_{3-20} - α -Olefin und ein "N"-verzweigendes Comonomer. Vorzugsweise werden solche Polymere in einem Lösungsverfahren, am meisten bevorzugt in einem kontinuierlichen Lösungsverfahren, hergestellt.

[0060] Die Katalysatorzusammensetzung kann als ein homogener Katalysator durch Hinzufügen der erforderlichen Komponenten zu einem Lösungsmittel, in dem Polymerisation durch Lösungspolymerisationsvorgänge durchgeführt werden wird, hergestellt werden. Die Katalysatorzusammensetzung kann auch als ein heterogener Katalysator durch Adsorption der benötigten Komponenten auf einem inerten anorganischen oder organischen teilchenförmigen Feststoff hergestellt werden und eingesetzt werden. Beispiele für solche Feststoffe umfassen Siliciumdioxid, Silicagel, Aluminiumoxid, Trialkylaluminiumverbindungen und organische oder anorganische polymere Materialien, insbesondere Polyolefine. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein heterogener Katalysator durch gemeinsame Ausfällung des Metallkomplexes, einer inerten anorganischen Verbindung und eines Aktivators, insbesondere eines Ammoniumsalzes eines Hydroxyaryl(trispentafluorphenyl)borats, wie eines Ammoniumsalzes von (4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)(trispentafluorphenyl)borat, hergestellt. Eine bevorzugte inerte anorganische Verbindung zur Verwendung in dieser Ausführungsform ist eine $\text{Tri}(C_{1-4}\text{-alkyl})\text{aluminium}$ verbindung.

[0061] Wenn die Katalysatorzusammensetzung in heterogener oder unterstützter Form hergestellt wird, wird sie in einer Aufschlammungs- oder Gasphasenpolymerisation verwendet. Als eine praktische Beschränkung

findet Aufschlammungspolymerisation in flüssigen Verdünnungsmitteln statt, in welchen das Polymerprodukt im Wesentlichen unlöslich ist. Vorzugsweise ist das Verdünnungsmittel für die Aufschlammungspolymerisation ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen. Falls gewünscht, können gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan oder Butan als das gesamte oder Teil des Verdünnungsmittels verwendet werden. Ebenso kann das α -Olefinmonomer oder eine Mischung aus unterschiedlichen α -Olefinmonomeren als das gesamte oder Teil des Verdünnungsmittels verwendet werden. Am meisten bevorzugt enthält zumindest ein wesentlicher Teil des Verdünnungsmittels das zu polymerisierende α -Olefinmonomer oder die zu polymerisierenden α -Olefinmonomere.

[0062] Zu allen Zeiten müssen die einzelnen Bestandteile ebenso wie die gewonnenen Katalysatorkomponenten vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden. Deshalb müssen die Katalysatorkomponenten und Katalysatoren in einer sauerstoff- und feuchtigkeitsfreien Atmosphäre hergestellt und aufbereitet werden. Vorzugsweise werden deshalb die Reaktionen in Gegenwart eines trockenen Inertgases wie z. B. Stickstoff durchgeführt.

[0063] Die Polymerisation kann als absatzweiser oder kontinuierlicher Polymerisationsprozess durchgeführt werden. Ein kontinuierliches Verfahren ist bevorzugt, in welchem Fall Katalysator, Ethylen, Comonomer und optional Lösungsmittel kontinuierlich der Reaktionszone zugeführt werden und Polymerprodukt kontinuierlich daraus entfernt wird.

[0064] Ohne den Umfang der Erfindung in irgendeiner Art und Weise zu beschränken, ist ein Mittel zur Durchführung solch eines Polymerisationsverfahrens wie folgt: Die zu polymerisierenden Monomere werden kontinuierlich zusammen mit Lösungsmittel und einem optionalen Kettenübertragungsmittel in einen Rührkesselreaktor eingeführt. Der Reaktor enthält eine flüssige Phase, die im Wesentlichen aus Monomeren zusammen mit irgendwelchem Lösungsmittel oder einem zusätzlichen Verdünnungsmittel und gelöstem Polymer besteht. Falls gewünscht, kann auch eine kleine Menge eines "H"-Verzweigung induzierenden Diens, wie Norbornadien, 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien, zugegeben werden. Katalysator und Cokatalysator werden kontinuierlich in die flüssige Phase des Reaktors eingeführt. Die Reaktortemperatur und der Druck können durch Anpassung des Lösungsmittel/Monomer-Verhältnisses, der Katalysatorzugabegeschwindigkeit ebenso wie durch Kühl- oder Heizspiralen, -ummantelungen oder beides gesteuert werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit der Katalysatorzugabe gesteuert. Der Ethylengehalt des Polymerprodukts wird durch das Verhältnis von Ethylen zu Comonomer in dem Reaktor bestimmt, das durch Manipulation der entsprechenden Zufuhrgeschwindigkeiten dieser Komponenten in den Reaktor gesteuert wird. Das Molekulargewicht des Polymerprodukts wird optional durch Steuerung anderer Polymerisationsvariablen wie der Temperatur, der Monomerkonzentration oder durch das zuvor erwähnte Kettenübertragungsmittel, wie einen Strom von Wasserstoff, der in den Reaktor eingeführt wird, wie es in der Technik wohlbekannt ist gesteuert. Der Reaktorabfluss wird mit einem Katalysatorabtötungsmittel wie Wasser in Berührung gebracht. Die Polymerlösung wird optional erwärmt und das Polymerprodukt wird durch Abdunsten von gasförmigen Monomeren ebenso wie von verbleibendem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel bei reduziertem Druck und, falls notwendig, Durchführung weiterer Entfernung der flüchtigen Bestandteile in einer Apparatur wie einem Entgasungsextruder gewonnen. In einem kontinuierlichen Verfahren beträgt die mittlere Verweilzeit des Katalysators und Polymers in dem Reaktor im Allgemeinen 5 Minuten bis 8 Stunden und vorzugsweise 10 Minuten bis 6 Stunden. Durch Verwendung eines Katalysators, der große Menge an gehindertem Monovinylmonomer, wie einem aromatischem Vinylmonomer, einfügt, wird gehindertem Monovinylhomopolymer, das aus verbleibenden Mengen des Monomers gebildet wird, wesentlich reduziert.

[0065] Wie zuvor erwähnt, sind die Katalysatoren der Erfindung fähig, neue ES-Polymere zu erzeugen. Insbesondere wenn sie einem kontinuierlichen Polymerisationsverfahren, insbesondere einem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren, verwendet werden, wurde festgestellt, dass das resultierende ES-Polymer sehr einheitliche aromatische Vinylmonomereinfügung enthält. Solche einheitlichen ES-Polymere sind durch eine einzigartige ^{13}C -NMR-Signatur gekennzeichnet. Insbesondere sind solche Polymere durch einen Clusterindex Cl_{ES} gekennzeichnet, der sich auf ein Verhältnis von zwei Peaks in dem ^{13}C -NMR-Spektrum, $\text{NMR}_{\text{F}}/\text{NMR}_{\text{E}}$ bezieht, worin NMR_{F} die integrierte Fläche des Peaks ist, der nur mit aromatischem Vinylmonomer/Ethylen/aromatischem Vinylmonomer(SSES)-Triaden verbunden ist (im Allgemeinen auftretend bei etwa 25 bis 26,9 ppm), und NMR_{E} die integrierte Fläche des Peaks ist, der nur mit Triaden verbunden ist, die ein einzelnes eingefügtes aromatisches Vinylmonomer enthalten (im Allgemeinen auftretend bei etwa 27 bis 29 ppm). Es sollte betont werden, dass bei beiden Arten von Polymeren das aromatische Vinylmonomer in einer pseudostatistischen Art und Weise eingefügt ist, d. h. aufeinanderfolgende oder benachbarte Schwanz-an-Kopf-Insertion eines aromatischen Vinylmonomers in die Polymerkette ist immer noch verboten. Solche pseudostatistische Natur erzeugt charakteristischer Weise ein ^1H -NMR-Spektrum des Polymers, dem es an irgendwelchen wahrnehmbaren Peaks zwischen den beiden Peaks, die bei etwa 37 beziehungsweise 46 ppm angeordnet sind, fehlt. In einheitlichen ES-Polymeren jedoch kann Fehlen von Anhäufung des eingefügten aromatischen Vinylmonomers in alternierende Monomersequenzen durch Vergleich der Flächen der NMR_{E} -Peaks relativ zu den NMR_{F} -Peaks als eine Funktion der Monomierzusammensetzung in dem Polymer festgestellt werden.

[0066] Dieser Clusterindex CI_{ES} kann mathematisch durch Verwendung der folgenden Formel ausgedrückt werden:

$$CI_{ES} = \left[\frac{NMR_F}{NMR_E} \right] \left[\frac{(4F_1 - 2)}{(1 - F_1)} \right]$$

worin F_1 der Molenbruch von Ethylen in dem Polymer ist. Die einheitlichen pseudostatistischen ES-Polymere der Erfindung sind durch CI_{ES} -Werte von weniger als 1,0 bei Polymerzusammensetzungen von weniger als 50 Molprozent polymerisiertem aromatischen Vinylmonomer, vorzugsweise CI_{ES} -Werte von weniger als 0,95 bei Zusammensetzung von weniger als 47 Molprozent polymerisiertem aromatischen Vinylmonomer, gekennzeichnet.

[0067] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann zum Vorteil bei der Gasphasencopolymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Gasphasenprozesse zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere die Homopolymerisation und Copolymerisation von Ethylen und Propylen und die Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen, wie z. B. 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, sind in der Technik bekannt. In solchen Verfahren kann die Kühlung des Reaktors durch die Verwendung von Kreislaufgas, das dem Bett als eine flüchtige Flüssigkeit zugeführt wird, um einen Kühlungseffekt durch Verdampfung bereitzustellen, gewährleistet werden. Die flüchtige Flüssigkeit, die in diesem Fall eingesetzt wird, kann z. B. eine flüchtige inerte Flüssigkeit, z. B. ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 3 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen sein. In dem Fall, dass das Monomer oder Comonomer selbst eine flüchtige Flüssigkeit ist (oder kondensiert werden kann, um solch eine Flüssigkeit bereitzustellen) kann dieses dem Bett zugeführt werden, um einen Kühlungseffekt durch Verdampfung bereitzustellen. Beispiele für Olefinmonomere, die in dieser Art und Weise eingesetzt werden können, sind Olefine, die 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Die flüchtige Flüssigkeit verdampft in dem heißen Fließbett, um ein Gas zu bilden, das sich mit dem Wirbelgas mischt. Wenn die flüchtige Flüssigkeit ein Monomer oder Comonomer ist, wird sie in dem Bett gewisse Polymerisation erfahren. Die verdampfte Flüssigkeit tritt dann aus dem Reaktor als Teil des heißen Kreislaufgases aus und tritt in den Kompressions-/Wärmeaustauschteil der Kreislaufschleife ein. Das Kreislaufgas wird in dem Wärmeaustauscher gekühlt und, wenn die Temperatur, auf die das Gas abgekühlt wird, unterhalb des Taupunkts liegt, wird Flüssigkeit aus dem Gas auskondensieren. Diese Flüssigkeit wird günstigerweise dem Fließbett kontinuierlich wieder zugeführt. Es ist möglich, die kondensierte Flüssigkeit dem Bett als flüssige Tröpfchen, die in dem Kreislaufgasstrom getragen werden, wieder zuzuführen. Diese Art von Verfahren ist z. B. in EP-A-0089691; US-A-4,543,399; WO-A-9425495 und US-A-5,352,749 beschrieben. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Rückführung der Flüssigkeit in das Bett ist es, die Flüssigkeit von dem Kreislaufstrom abzutrennen und diese Flüssigkeit wieder direkt in das Bett einzuspritzen, vorzugsweise unter Verwendung eines Verfahrens, das feine Tröpfchen der Flüssigkeit innerhalb des Bettes erzeugt. Diese Art von Verfahren ist in WO-A-9428032 beschrieben.

[0068] Die Polymerisationsreaktion, die in dem Gasfließbett auftritt, wird durch die kontinuierliche oder halbkontinuierliche Zugabe von Katalysator katalysiert. Solch ein Katalysator kann auf einem anorganischen oder organischen Trägermaterial wie oben beschrieben unterstützt sein.

[0069] Das Polymer wird direkt in dem Fließbett durch katalysierte Copolymerisation des Monomers und eines oder mehrerer Comonomere auf den verwirbelten Teilchen von Katalysator, unterstütztem Katalysator oder Vorpolymer innerhalb des Bettes erzeugt. Anspringen der Polymerisationsreaktion wird unter Verwendung eines Bettes von vorgeformten Polymerteilchen, die vorzugsweise dem Zielpolyolefin ähnlich sind, und Konditionierung des Bettes gemäß der Techniken, die in der Technik wohlbekannt sind, erreicht. Solche Verfahren werden kommerziell in großem Maßstab für die Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Polypropylen verwendet.

[0070] Der eingesetzte Gasphasenprozess kann z. B. der Art sein, die ein mechanisch gerührtes Bett oder ein Gasfließbett als die Polymerisationsreaktionszone einsetzt. Bevorzugt ist der Prozess, worin die Polymerisationsreaktion in einem vertikalen zylindrischen Polymerisationsreaktor durchgeführt wird, der ein Fließbett aus Polymerteilchen, die oberhalb einer perforierten Platte, dem Wirbelgitter, durch einen Strom von Wirbelgas getragen werden, enthält.

[0071] Das Gas, das eingesetzt wird, um das Bett zu verwirbeln, enthält das zu polymerisierende Monomer oder die zu polymerisierenden Monomere und dient auch als Wärmeaustauschmedium, um die Reaktionswärmen von dem Bett abzuführen. Die heißen Gase treten aus dem Oberteil des Reaktors, üblicherweise über eine Beruhigungszone, auch als Geschwindigkeitsreduktionszone bekannt aus, die einen größeren Durchmesser als das Fließbett aufweist und worin die feinen Teilchen, die in dem Gasstrom mitgerissen werden, eine Möglichkeit haben, zurück in das Bett zu sinken. Es kann auch vorteilhaft sein, ein Zyklon zu verwenden, um ultrafeine Teilchen aus dem heißen Gasstrom zu entfernen. Das Gas wird dann normalerweise dem Bett mittels

eines Gebläses oder Kompressors und eines oder mehrerer Wärmeaustauscher, um das Gas von der Polymerisationswärme zu befreien, wieder zugeführt. Das erzeugte Polymer wird kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Fließbett wie gewünscht abgeführt.

[0072] Die Gasphasenverfahren, die für die Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, sind vorzugsweise kontinuierliche Verfahren, die die kontinuierliche Zufuhr von Reaktanten zu der Reaktionszone des Reaktors und die Entfernung von Produkten aus der Reaktionszone des Reaktors gewährleisten und dabei ein Umgehung des stationären Zustands im Makromaßstab in der Reaktionszone des Reaktors bereitstellen.

[0073] Typischerweise wird das Fließbett des Gasphasenprozesses bei Temperaturen von größer als 50°C, vorzugsweise von 60°C bis 110°C, bevorzugter von 70°C bis 110°C betrieben.

[0074] Typischerweise hängt das Molverhältnis von Comonomer zu Monomer, das in der Polymerisation verwendet wird, von der gewünschten Dichte der Zusammensetzung, die erzeugt wird, ab und beträgt 0,5 oder weniger. Günstigerweise beträgt das Verhältnis von Comonomer zu Monomer, wenn Materialien mit einem Dichtebereich von 0,91 bis 0,93 erzeugt werden, weniger als 0,2, vorzugsweise weniger als 0,05, sogar noch bevorzugter weniger als 0,02, and es mag sogar weniger als 0,01 betragen. Typischerweise ist das Verhältnis von Wasserstoff zu Monomer kleiner als 0,5, vorzugsweise kleiner als 0,2, bevorzugter kleiner als 0,05, sogar noch bevorzugter kleiner als 0,02 und mag sogar kleiner als 0,01 sein.

[0075] Die oben beschriebenen Bereiche von Prozessvariablen sind für das Gasphasenverfahren dieser Erfindung angemessen und können für andere Verfahren, die an die Durchführung dieser Erfindung anpassbar sind, geeignet sein.

[0076] Eine Anzahl von Patenten und Patentanmeldungen beschreibt Gasphasenverfahren, die zur Verwendung in dem Verfahren dieser Erfindung anpassbar sind, insbesondere US-A-4,588,790; US-A-4,543,399; US-A-5,352,749; US-A-5,436,304; US-A-5,405,922; US-A-5,462,999; US-A-5,461,123; US-A-5,453,471; US-A-5,032,562; US-A-5,028,670; US-A-5,473,028; US-A-5,106,804; US-A-5,541,270; EP-A-0659773; EP-A-0692500; WO-A-9429032, WO-A-9425497, WO-A-9425495, WO-A-9428032; WO-A-9513305; WO-A9426793 und WO-A-95/07942.

Beispiele

[0077] Der Fachmann wird verstehen, dass die hierin offenbarte Erfindung in Abwesenheit jeder beliebigen Komponente, die nicht speziell offenbart worden ist, durchgeführt werden können. Die folgenden Beispiele werden als weitere Illustrierung der Erfindung bereitgestellt und sollen nicht als beschränkend ausgelegt werden. Wenn nicht das Gegenteil angegeben ist, sind alle Teile und Prozentangaben auf einer Gewichtsbasis ausgedrückt. Alle Synthesen wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre unter Verwendung einer Kombination aus Handschuhbox- und Hochvakuumtechniken durchgeführt. Der Begriff "über Nacht" bezieht sich auf einen Zeitraum von 14 bis 20 Stunden. Der Begriff "Raumtemperatur" bezieht sich auf eine Temperatur von 20 bis 25°C.

Beispiel 1

Herstellung von Lithium-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl

[0078] In einen 250-ml-Rundkolben, der 1,42 g (0,00657 mol) 1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren und 120 ml Benzol enthielt, wurden tropfenweise 4,2 ml einer 1,60 M Lösung n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Man ließ die Lösung über Nacht rühren. Das Lithiumsalz wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit 25 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,426 g (97,7 Prozent).

Herstellung von (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-1-yl)dimethylchlorsilan

[0079] In einen 500-ml-Rundkolben, der 4,16 g (0,0322 mol) Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) und 250 ml Tetrahydrofuran (THF) enthielt, wurde tropfenweise eine Lösung von 1,45 g (0,0064 mol) Lithium-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl in THF gegeben. Die Lösung wurde etwa 16 Stunden gerührt, wonach das Lösungsmittel bei reduziertem Druck unter Zurücklassung eines öligen Feststoffs entfernt wurde, der mit $\text{To}1\text{uo}1$ extrahiert wurde, über Diatomeenerdenfilterhilfe (Celite™) filtriert wurde, zweimal mit $\text{To}1\text{uo}1$ gewaschen wurde und bei reduziertem Druck getrocknet wurde. Isolierte Ausbeute betrug 1,98 g (99,5 Prozent). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte an, dass das hauptsächliche Isomer an der 1-Position substituiert war.

Herstellung von (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silan

[0080] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,98 g (0,0064 mol) (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethylchlorsilan und 250 ml Hexan enthielt, wurden 2,00 ml (0,0160 mol) t-Butylamin gegeben. Man ließ die Reakti-

onsmischung mehrere Tage rühren, dann wurde sie unter Verwendung von Diatomeenerdenfilterhilfe (Celite™) filtriert, zweimal mit Hexan gewaschen. Das Produkt wurde isoliert, indem verbleibendes Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt wurde. Die isolierte Ausbeute betrug 1,98 g (88,9 Prozent). ¹H-NMR-Analyse zeigte an, dass das hauptsächliche Isomer infolge der Wanderung des Silansubstituenten an der 2-Position substituiert war.

Herstellung von Dilithio(1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(tbutylamido)silan

[0081] In einen 250-ml-Rundkolben, der 1,03 g (0,0030 mol) (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silan) und 120 ml Benzol enthielt, wurden tropfenweise 3,90 ml einer Lösung von 1,6 M n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Stunden gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit Benzol gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,08 g (100 Prozent).

Herstellung von (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid

[0082] In einen 250-ml-Rundkolben, der 1,17 g (0,0030 mol) TiCl₃·3THF und 120 ml THF enthielt, wurden mit einer schnellen Tropfgeschwindigkeit 50 ml einer THF-Lösung von 1,08 g Dilithio(1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silan gegeben. Die Mischung wurde bei 20–25°C 1,5 Stunden gerührt, zu welcher Zeit 0,55 g (0,002 mol) festes PbCl₂ zugegeben werden. Nach Rühren für weitere 1,5 Stunden wurde das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit To1uo1 extrahiert, filtriert und bei reduziertem Druck getrocknet, um einen orangefarbenen Feststoff zu ergeben. Ausbeute betrug 1,31 g (93,5 Prozent).

Beispiel 2

Herstellung von (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dimethyl

[0083] In einen 100-ml-Rundkolben, der 0,480 g (0,00104 mol) (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid und 50 ml Diethylether enthielt, wurden tropfenweise 0,75 ml einer 3,0 M Lösung von McMgBr in Diethylether gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung 0,5 Stunden rühren. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und dann filtriert. Das gewünschte Produkt wurde durch Entfernung des Lösungsmittels bei reduziertem Druck isoliert, um 0,196 g (44,8 Prozent Ausbeute) eines gelben Feststoffs zu ergeben.

Beispiel 3

Herstellung von (1H-Cyclopent[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-1,4-diphenylbutadien

[0084] Zu einer Aufschlämmung von (1H-Cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(tbutylamido)silantitanö-dichlorid (3,48 g, 0,0075 mol) (hergestellt durch Ausführung des Beispiels 1 in größerem Maßstab) und 1,551 g (0,0075 mol) 1,4-Diphenylbutadien in 80 ml To1uo1 bei 70°C wurden 9,9 ml einer 1,6 M Lösung von n-BuLi (0,0150 mol) gegeben. Die Lösung wurde sofort dunkel. Die Temperatur wurde erhöht, um die Mischung zum Sieden am Rückfluss zu bringen, und die Mischung wurde bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten. Die Mischung wurde auf –20°C abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 60 ml gemischten Hexanen bei 20–25°C für etwa 16 Stunden aufgeschlämmt. Die Mischung wurde auf –25°C für 1 Stunde gekühlt. Die Feststoffe wurden auf einer Glasfritte durch Vakuumfiltration gesammelt und bei reduziertem Druck getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde in eine Glasfaserhülle gegeben, und der Feststoff wurde kontinuierlich mit Hexanen unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktors extrahiert. Nach 6 Stunden wurde ein kristalliner Feststoff in dem Siedetopf beobachtet. Die Mischung wurde auf –20°C abgekühlt, durch Filtration von der kalten Mischung isoliert und bei reduziertem Druck getrocknet, um 1,62 g eines dunklen kristallinen Feststoffs zu ergeben. Das Filtrat wurde verworfen. Die Feststoffe in dem Extraktor wurden gerührt und die Extraktion wurde mit einer zusätzlichen Menge gemischter Hexane fortgeführt, um weitere 0,46 g des gewünschten Produkts als einen dunklen kristallinen Feststoff zu ergeben.

[0085] Eine Probe des Produktes wurde mittels Röntgenbeugung, ¹H-NMR-Spektroskopie, ¹³C NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenbeugung untersucht. Das ORTEP, das aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erzeugt wurde, ist in **Fig. 1** enthalten. Pulverröntgenbeugungsanalyse bestätigte, dass die Probe für das Produkt repräsentativ war.

Beispiel 4

(1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichloridHerstellung von Lithium-3-methyl-1H-cyclopent[*b*]phenanthren-2-yl

[0086] In einen 250-ml-Rundkolben, der 1,26 g (0,00547 mol) 3-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren und 120 ml Benzol enthielt, wurden tropfenweise 3,60 ml einer 1,60 M Lösung von n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Man ließ die Lösung über Nacht rühren. Das Lithiumsalz wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit 25 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,250 g (96,9 Prozent).

Herstellung von (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethylchlorosilan

[0087] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,71 g (0,01323 mol) Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) und 250 ml Tetrahydrofuran (THF) enthielt, wurde tropfenweise eine Lösung von 1,25 g (0,00529 mol) Lithium-3-methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl in 60 ml THF gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wonach das Lösungsmittel unter Zurücklassung eines Feststoffs bei reduziertem Druck entfernt wurde, der mit To1uo1 extrahiert wurde, über Diatomeenerdenfilterhilfe (CeliteTM) filtriert wurde, zweimal mit To1uo1 gewaschen wurde und bei reduziertem Druck getrocknet wurde. Isolierte Ausbeute betrug 1,699 g (97,7 Prozent). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte an, dass das hauptsächliche Isomer an der 1-Position substituiert war.

Herstellung von (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(tbutylamino)silan

[0088] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,699 g (0,00526 mol) (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethylchlorosilan und 100 ml Hexan und 150 ml To1uo1 enthielt, wurden 0,975 g (0,0132 mol) t-Butylamin gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung mehrere Tage rühren, dann wurde sie unter Verwendung von Diatomeenerdenfilterhilfe (CeliteTM) filtriert, zweimal mit Hexan gewaschen. Das Produkt wurde durch Entfernung von verbleibendem Lösungsmittel bei reduziertem Druck isoliert. Die isolierte Ausbeute betrug 1,785 g (94,6 Prozent). Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte an, dass das hauptsächliche Isomer an der 2-Position substituiert war.

Herstellung von Dilithio-(1-methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silan

[0089] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,7785 g (0,00498 mol) (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silan und 120 ml Hexan enthielt, wurden tropfenweise 6,50 ml einer Lösung von 1,6 M n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit Hexan gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,544 g (83,7 Prozent).

Herstellung von (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(tbutylamido)silantitan-dichlorid

[0090] In einen 250-ml-Rundkolben, der 1,540 g (0,00417 mol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}_3$ und 130 ml THF enthielt, wurden mit einer schnellen Tropfgeschwindigkeit 50 ml einer THF-Lösung von 1,544 g Dilithio-(1-methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silan gegeben. Die Mischung wurde bei 20-25°C für 1,5 Stunden gerührt, zu welcher Zeit 0,64 g (0,0023 mol) festes PbCl_2 zugegeben wurden. Nach Rühren für weitere 1,25 Stunden wurde das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit To1uo1 extrahiert, filtriert und bei reduziertem Druck getrocknet, um einen orangebraunen Feststoff zu ergeben. Ausbeute betrug 0,84 g (42,3 Prozent).

Beispiel 5

Herstellung von (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(tbutylamido)silantitan-dimethyl

[0091] In einen 100-ml-Rundkolben, der 0,790 g (0,00147 mol) (1-Methyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid und 50 ml Diethylether enthielt, wurden tropfenweise 1,03 ml einer 3,0 M Lösung von McMgBr in Diethylether gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung 2,0 Stunden rühren. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und dann filtriert. Das gewünschte Produkt wurde durch Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck isoliert, um 0,480 g (75,0 Prozent Ausbeute) eines schmutziggelben Feststoffs zu ergeben.

Beispiel 6

(1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid

Herstellung von Lithium-1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl

[0092] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,90 g (0,00781 mol) 1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren und 2250 ml Benzol/Toluol enthielt, wurden tropfenweise 5,36 ml einer 1.60 M Lösung von n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Man ließ die Lösung über Nacht rühren. Das Lithiumsalz wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit 25 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,898 g (97,5 Prozent).

Herstellung von (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethylchlorsilan

[0093] In einen 500-ml-Rundkolben, der 4,92 g (0,0381 mol) Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) und 250 ml Tetrahydrofuran (THF) enthielt, wurden über eine langsame tropfenweise Zugabe eine Lösung von 1,898 g (0,00761 mol) Lithium-1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl in 60 ml THF gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wonach das Lösungsmittel bei reduziertem Druck und unter Zurücklassung eines Feststoffs entfernt, der mit To1uo1 extrahiert wurde, durch Diatomeenerdenfilterhilfe (CeliteTM) filtriert wurde, zweimal mit To1uo1 gewaschen wurde und bei reduziertem Druck getrocknet wurde. Isolierte Ausbeute betrug 2,420 g (92,4 Prozent). 1H-NMR-Analyse zeigte an, dass das hauptsächlichliche Isomer an der 1-Position substituiert war.

Herstellung von (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silan

[0094] In einen 500-ml-Rundkolben, der 2,420 g (0,00718 mol) (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethylchlorsilan und 250 ml Methylenchlorid enthielt, wurden 1,331 g (0,0180 mol) t-Butylamin gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung mehrere Tage rühren, dann wurde unter Verwendung von Diatomeenerdenfilterhilfe (CeliteTM) filtriert, zweimal mit Hexan gewaschen. Das Produkt wurde durch Entfernung des verbleibenden Lösungsmittels bei reduziertem Druck isoliert. Die isolierte Ausbeute betrug 2,120 g (79,0 Prozent). 1H-NMR-Analyse zeigte an, dass das hauptsächlichliche Isomer an der 2-Position substituiert war.

Herstellung von Dilithio-(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silan

[0095] In einen 500-ml-Rundkolben, der 2,120 g (0,00567 mol) (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silan und 250 ml Hexan enthielt, wurden tropfenweise 7,8 ml einer Lösung von 1,6 M n-BuLi in gemischten Hexanen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit Hexan gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet. Isolierte Ausbeute betrug 1,847 g (84,7 Prozent).

Herstellung von (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid

[0096] In einen 500-ml-Rundkolben, der 1,771 g (0,00479 mol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TNF}$ und 250 ml THF enthielt, wurden mit einer schnellen Tropfgeschwindigkeit 75 ml einer THF-Lösung von 1,847 g Dilithio-(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silan gegeben. Man ließ die Mischung bei 20–25°C 1,5 Stunden rühren, zu welcher Zeit 0,733 g (0,0026 mol) festes PbCl_2 zugegeben wurden. Nach Rühren für weitere 1,5 Stunden wurde das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit heißem To1uo1 extrahiert, gekühlt, filtriert und bei reduziertem Druck getrocknet, um einen orangefarbenen Feststoff zu ergeben. Ausbeute betrug 0,80 g (34,5 Prozent).

Beispiel 7

Herstellung von (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dimethyl

[0097] In einen 100-ml-Rundkolben, der 0,320 g (0,00065 mol) (1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[*b*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-dichlorid und 50 ml Diethylether enthielt; wurden tropfenweise 0,446 ml einer 3,0 M Lösung von McMgBr in Diethylether gegeben. Man ließ Reaktionsmischung 2,0 Stunden rühren. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und dann filtriert. Das gewünschte Produkt wurde durch Entfernung des Lösungsmittels bei reduziertem Druck isoliert, um 0,239 g (81,6 Prozent Ausbeute) eines tiefgelben Feststoffs zu ergeben.

Polymerisationsbeispiele

Ethelen/Sterol-Copolemerisation

[0098] Die Polymerisationsbedingungen waren wie folgt: Ein 2-1-Parr-Reaktor wurde mit etwa 360 g Iso-par-ETM-Lösungsmittel aus gemischten Alkanen (erhältlich von Exxon Chemicals Inc.) und 460 g Styrolcomonomer befüllt. Wasserstoff wurde als ein Mittel zur Regulierung des Molekulargewichts mittels Differentialdruckexpansion aus einem 75 ml-Zugabegefäß bei 50 psig (345 kPa) zugegeben. Der Reaktor wurde auf 90°C erhitzt und mit Ethylen bei 200 psig (1,4 MPa) gesättigt. Die ungefähre Menge von Katalysator und Cokatalysator (Trispentafluorphenylboran) als 0,005 M Lösungen in To1uo1 (etwa 3 µmol) wurden in einer Handschuhbox vorgemischt, um ein 1 : 1-Molverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator zu ergeben und in ein Katalysatorzugabegefäß überführt und in den Reaktor eingespritzt. Die Polymerisationsbedingungen wurden 30 Minuten mit Ethylen nach Bedarf beibehalten. Die resultierende Lösung wurde aus dem Reaktor in ein stickstoffgespültes Sammelgefäß, das 100 ml Isopropylalkohol und 20 ml einer 10 gew.-%igen Toluollösung eines Antioxidationsmittel auf Basis eines gehinderten Phenols (IrganoxTM 1010 von Ciba Geigy Corporation) und Phosphorstabilisator (IrgafosTM 168) enthielt, entleert. Gebildete Polymere werden in einem programmierten Vakuumofen mit einer Maximaltemperatur von 130°C und mit einem 20-stündigen Erwärmungszyklus getrocknet. Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

<u>Durchgang</u>	<u>Komplex</u>	<u>Ausbeute (g)</u>	<u>Effizienz¹</u>	<u>Styrol²</u>
1	Beispiel 2	133,7	0,93	30,9
2	Beispiel 3	202,6	1,06	30,5
3	Beispiel 5	85,3	0,26	29,4
4	Beispiel 7	112,6	0,39	31,6
Vergleich A	TMCTP*	63	0,22	13

1. kg Polymer/ g Titan

2. Molprozent Styrol

* (t-Butylamido)dimethyl(η⁵-tetramethylcyclopentadienyl)titan-1,3-pentadien

Kontinuierliche Polymerisationen und Berechnung des Zusammensetzungsindex Reaktor

[0099] Ein kontinuierlicher Schleifenreaktor, der unter isothermen Polymerisationsbedingungen betrieben wird, wurde zur Verwendung hergerichtet. Die Reaktorschleife bestand aus zwei statischen 1/2" (1,27 cm) Koch SMX Mischern, einer individuell angefertigten 1200 ml/min magnetisch gekoppelten MicropumpTM Zahnradpumpe und gemischten 1/2" (1,27 cm) SwagelokTM Röhrenverschraubungen. Die Schleife wurde mit zwei Einlässen, einen für dosierte Ströme von gereinigtem Ethylen, Wasserstoff, To1uo1 und Styrol oder Mischungen von Styrol und Toluol, der andere für das aktive Katalysatorsystem, ausgestattet. Ein Druckwandler am Zufuhreinlass und ein Doppelthermoelement in der Schleife stellen Eingaben für die computergeführte Steuerung von Reaktordruck und Temperatur über elektrische Heizbänder an den statischen Mischern und ein elektrisch betriebenes Kontrollventil am Reaktorauslass bereit. Ein In-Line-Viskosimeter (erhältlich von Cambridge Applied Scientifics Corporation) wurde verwendet, um den Ausgangsstrom zu überwachen.

[0100] Prozessbedingungen Styrol (mit 12 ppm t-Butylcatechin) und 2,4-Dinitro-p-kresol (20 ppm) wurden in einen 20-1b-Propanzylinder (9 kg) gegeben, mit Helium besprengt und dann durch eine Säule, 1,5" × 20" (3,8 × 50,8 cm), die mit aktiviertem A-204 Aluminiumoxid (erhältlich von Kaiser Aluminium Co.) gefüllt war, gepumpt. Toluollösungsmittel wurde in einem 20-Gallonen-Zylinder (75 l) aufbewahrt, mit Helium besprengt und durch zwei Säulen, 2" × 30" (5,1 × 76,2 cm) gepumpt, wovon eine mit aktiviertem A-2 Aluminiumoxid und 3-A-Molekularsieben gepackt war, die andere mit aktiviertem Sauerstoffreaktanten (erhältlich von Engelhard Corporation unter der Handelsbezeichnung Q-5TM, Cu-0226 S).

[0101] Der Metallkomplex (1H-Cyclopenta[*l*]phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitan-1,4-diphenylbutadien wurde als eine $1,00 \times 10^{-3}$ M Lösung in Toluol verwendet. Tris(pentafluorphenyl)boran-Cokatalysator (FAB) wurde als eine $2,00 \times 10^{-3}$ M Lösung in Toluol hergestellt und dem Reaktor in einer 1 : 1-Mischung (bezogen auf Volumen) mit der Metallkomplexlösung zugeführt.

[0102] Die Reaktion wurde in situ durch ein faseroptisches FTNIR-Spektrometer, das für verschiedene Mischungen von Ethylen und Styrol in Toluol über einen breiten Temperaturbereich geeicht war, überwacht. Die gemessenen Ethylen- und Styrolkonzentrationen wurden verwendet, um Umsätze bezogen auf bekannte Zufuhrgeschwindigkeiten zu berechnen. Die gemessenen Umsätze wurden wiederum als die Eingabe für die Steuerung verwendet, die die Katalysatorzugabegeschwindigkeit variierte, um einen Umsatzvorgabewert beizubehalten.

[0103] Die Polymerlösung wurde nach Austritt aus dem Reaktor mit einer Toluollösung, die aus Isopropylalkohol (15 ml/l) und einem Antioxidationsmittels auf Basis eines gehinderten Phenols (0,02 g/ml) bestand, gequenchet. Die gekühlte Polymerlösung wurde in einen Vakuumofen gegeben, in welchem die Temperatur über Nacht langsam von 40°C auf 130°C gesteigert wurde. Das Polymer wurde auf unterhalb 50°C abgekühlt, bevor es am nächsten Tage aus dem Vakuumofen entnommen wurde.

[0104] Ein Vergleichs-ES-Copolymer wurde auch unter ähnlichen kontinuierlichen Lösungspolymerisationsbedingungen hergestellt, aber unter Verwendung des Metallkomplexes (t-Butylamido)dimethyl(n⁵-tetramethylcyclopentadienyl)silantitan-dimethyl. Eine 50 gew.-%ige hochreine Lösung von Styrol in Toluol wurde kontinuierlich in den Reaktor gepumpt. Wasserstoff wurde auch in den Reaktor gegeben. Die Betriebsparameter für die Polymerisationsexperimente sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2

	Toluol	Styrol	Ethylen	Katalysator	Temp.	H ₂
<u>Durchgang</u>	<u>(ml/min)</u>	<u>(ml/min)</u>	<u>(g/min)</u>	<u>(ml/min)</u>	<u>(°C)</u>	<u>(mg/min)</u>
5	11,05	2,00	0,600	0,235	100,0	-
Vergleich B	*	*	0,636	0,200	60,0	0,4

* Die 50 gew.-%ige Styrollösung in Toluol wurde mit einer Geschwindigkeit von 12,1 ml/min zugegeben.

[0105] Die resultierenden ES-Copolymere waren pseudostatistisch (durch ein Fehlen von irgendwelchen wahrnehmbaren Peaks in dem ¹H-NMR-Spektrum des Polymers zwischen den beiden Peaks, die bei etwa 37 bzw. 46 ppm angeordnet sind, charakterisiert). Der Gehalt an polymerisiertem Styrol in dem ES-Copolymer aus Durchgang 5 und Vergleich B betrug 31,3 bzw. 31,6 Molprozent. Fig. 2 enthält das ¹N-NMR-Spektrum des Polymers, das in Durchgang 5 gebildet wurde. Vergleich des ¹N-NMR-Spektrums für Vergleich-B-Polymer zeigt einen Unterschied in den Verhältnissen der beiden Peaks, die als E und F gekennzeichnet sind. Unter Verwendung der entsprechenden integrierten Peakflächen der entsprechenden ¹H-NMR-Spektren können die entsprechenden Clusterindizes (CI_{ES}), die gemäß der folgenden Formel bestimmt werden, verglichen werden:

$$CI_{ES} = \left[\frac{NMR_F}{NMR_E} \right] \left[\frac{(4F_1 - 2)}{(1 - F_1)} \right]$$

[0106] Die Berechnungen sind wie folgt:
Durchgang 5:

$$CI_{ES} = \left[\frac{30,539}{98,936} \right] \left[\frac{(4(0,687) - 2)}{(1 - 0,687)} \right] = 0,74$$

Vergleich B:

$$CI_{ES} = \left[\frac{42,6}{61,2} \right] \left[\frac{(4(0,684) - 2)}{(1 - 0,684)} \right] = 1,62$$

[0107] Es kann erkannt werden, dass das Copolymer der Erfindung einen CI_{ES} von weniger als 1,0 aufweist,

während das Vergleichs-ES-Copolymer einen CI_{ES} von größer als 1,0 aufweist und dabei weniger einheitliche Einfügung von aromatischem Monovinylmonomer anzeigt.

Patentansprüche

1. Katalysator zur Olefinpolymerisation, enthaltend:

A. 1) einen neutralen Metallkomplex und

2) einen aktivierenden Cokatalysator,

wobei das Malverhältnis von 1) zu 2) von 1 : 10.000 bis 100 : 1 reicht, oder B. das Reaktionsprodukt, das durch Umwandlung eines Metallkomplexes in einen aktiven Katalysator durch Verwendung einer Aktivierungstechnik gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex nach A oder B der Formel:

$CpZMX_xL_xX'_x$ (1A);

entspricht, worin:

Cp ein Cyclopentaphenanthrenylringssystemligand ist, der optional mit einer oder mehreren Ligandengruppen, ausgewählt aus Hydrocarbyl-, Silyl-, Germyl-, Halogenid-, Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsiloxy-, Hydrocarbylsilylamino-, Di(hydrocarbyl)amino-, Hydrocarbylenamino-, Di(hydrocarbyl)phosphino-, Hydrocarbylenphosphino-, Hydrocarbylsulfido-, halogensubstituiertem Hydrocarbyl-, hydrocarbyloxysubstituierten Hydrocarbyl-, silylsubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsiloxysubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsilylamino-substituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)aminosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenaminosubstituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenphosphinosubstituierten Hydrocarbyl- oder hydrocarbylsulfidosubstituierten Hydrocarbylligandengruppen, substituiert ist, wobei diese Ligandengruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist, und optional zwei oder mehrere der vorstehenden Ligandengruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und weiterhin optional ein oder mehrere Kohlenstoffe des Cyclopentaphenanthrenylringssystems durch ein Stickstoff- oder Phosphoratom ersetzt sein können;

M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ist;

Z eine divalente Einheit, die es an delokalisierten π -Elektronen fehlt und die kovalent an Cp und M gebunden ist, oder solch eine Einheit, die eine σ -Bindung, durch welche sie an Cp gebunden ist, und ein neutrales Zwei-Elektronen-Paar, das fähig ist, eine koordinativ-kovalente Bindung an M auszubilden, aufweist, ist, wobei dieses Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und weiterhin Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff enthält;

X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donorverbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

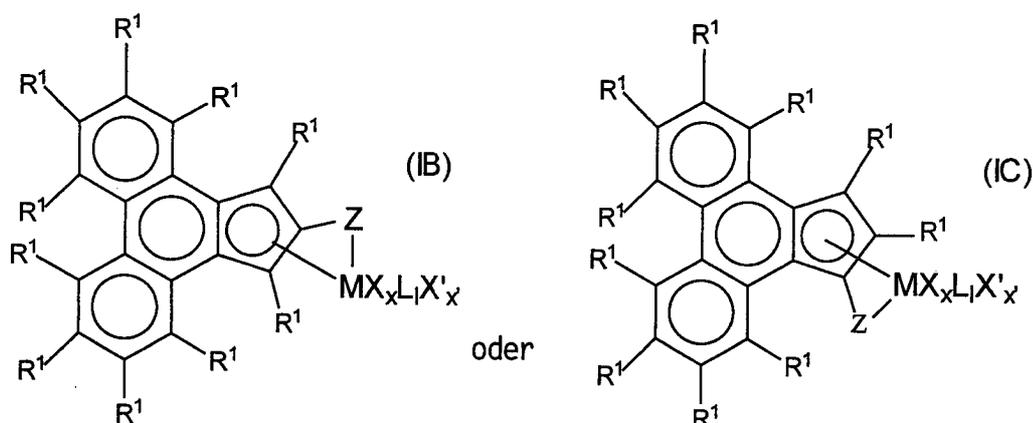
X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

l eine Zahl von 0 bis 2 ist und

x' gleich 0 oder 1 ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, worin der Metallkomplex der Formel entspricht:



worin M und Z wie in Anspruch 1 definiert sind;

R^1 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl, Germyl, Halogenid, Hydrocarbyloxy, Hydrocarbylsiloxy, Hydrocarbylsilylamino, Di(hydrocarbyl)amino, Hydrocarbylenamino, Di(hydrocarbyl)phosphino, Hydrocarbylenphosphino, Hydrocarbylsulfido, halogensubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbyloxysubstituiertes Hydrocarbyl, silylsubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsiloxysubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsilylamino-substituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarby-

lenaminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenphosphinosubstituiertes Hydrocarbyl oder hydrocarbylsulfidosubstituiertes Hydrocarbyl ist, wobei diese R^1 -Gruppe bis zu 40 Atome aufweist, Wasserstoff nicht mitgezählt, und optional zwei oder mehrere der vorstehenden benachbarten R^1 -Gruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und dabei einen gesättigten oder ungesättigten anellierten Ring bilden und weiterhin optional einen oder mehrere der Kohlenstoffe von jedem der Ringe durch ein Stickstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein können;

X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist, ausschließlich der Klasse von Liganden, die cyclische Ligandengruppen sind, die an M über delokalisierte π -Elektronen gebunden sind;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donorverbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

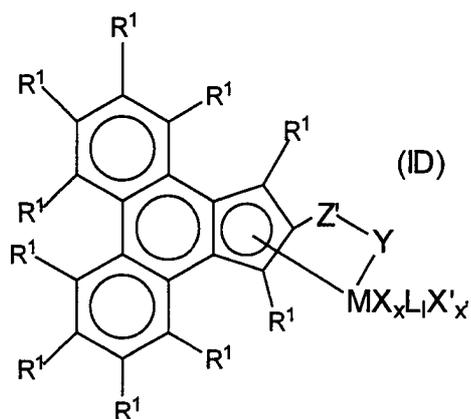
X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

1 eine Zahl von 0 bis 2 ist und

x' gleich 0 oder 1 ist.

3. Katalysator nach Anspruch 2, worin der Metallkomplex der Formel entspricht:



worin:

R^1 bei jedem Auftreten Wasserstoff oder eine Hydrocarbyl-, Aminoder aminosubstituierte Hydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

Y gleich $-O^-$, $-S^-$, $-NR^5$, $-PR^5$; $-NR^5_2$ oder $-PR^5_2$ ist;

Z' gleich SiR^5_2 , CR^5_2 , $SiR^5_2SiR^5_2$, $CR^5_2CR^5_2$, $CR^5=CR^5$, $CR^5_2SiR^5_2$, BR^5 oder GeR^5_2 ist ;

R^5 bei jedem Auftreten unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Mitglied, ausgewählt aus Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogeniertem Aryl und Kombinationen derselben ist, wobei dieses R^5 bis zu 20 Nichtwasserstoffatome aufweist und optional zwei R^5 -Gruppen von Z' (wenn R^5 nicht Wasserstoff ist) oder eine R^5 -Gruppe von Z' und eine R^5 -Gruppe von Y ein Ringsystem bilden; und

a) x und x' beide 0 sind , 1 gleich 1 ist , M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und L ein neutrales konjugiertes oder nichtkonjugiertes Dien ist, das optional mit einer oder mehreren Hydrocarbylgruppen substituiert ist, wobei dieses L bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweist und an M mittels delocalisierter π -Elektronen derselben gebunden ist;

(b) x gleich 0 ist, x' gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist, X' ein dianionischer Ligand, ausgewählt aus Hydrocarbadiyl-, Oxyhydrocarbylen- und Hydrocarbylendioxygruppen ist, wobei diese X'-Gruppe bis zu 30 Nichtwasserstoffatome aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 2 definiert ist;

(c) x gleich 1 ist, x' gleich 0 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 ist, X eine stabilisierende anionische Ligandengruppe, ausgewählt aus Allyl, 2-(N,N-Dimethylamino)phenyl, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl und 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl ist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 2 definiert ist; oder

(d) x gleich 2 ist, x' gleich null ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist oder, wenn Y gleich $-NR^5_2$ oder $-PR^5_2$ ist, in der formalen Oxidationsstufe +3 ist, X ein anionischer Ligand, ausgewählt aus Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Di(hydrocarbyl)amido-, Di(hydrocarbyl)phosphido-, Hydrocarbylsulfido- und Silylgruppen ebenso wie halogen-, di(hydrocarbyl)amino-, hydrocarbyloxy- und di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Derivaten derselben ist, wobei diese X-Gruppe bis zu 30 Atome, Wasserstoff nicht mitgezählt, aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 2 definiert ist.

4. Katalysator nach Anspruch 3, worin in dem Metallkomplex:

(a) x und x' beide 0 sind, 1 gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und L gleich 1,4-Diphenyl-1,3-butadien oder 1,3-Pentadien ist;

(b) x und 1 beide 0 sind , x' gleich 1 ist und M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist und X' eine

1,4-Butadienylgruppe ist, die einen Metallocyclopentenring mit M bildet,

(c) x gleich 1 ist, 1 und x' beide 0 sind, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 ist und X gleich 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl ist oder

(d) x gleich 2 ist, 1 und x' beide 0 sind, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist und X unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Methyl, Benzyl oder Halogenid ist.

5. Katalysator nach Anspruch 3, worin in dem Metallkomplex M gleich Titan ist, X gleich Chlorid oder Methyl ist, Z' gleich Dimethylsilandiyl ist, Y gleich t-Butylamido oder Phenylamido ist, x gleich 2 ist und 1 und x' gleich 0 sind.

6. Katalysator nach Anspruch 3, worin in dem Metallkomplex M gleich Titan ist, X' gleich 1,3-Pentadien ist, Z' gleich Dimethylsilandiyl ist, Y gleich t-Butylamido oder Phenylamido ist, x und x' gleich 0 sind und 1 gleich 1 ist.

7. Katalysator nach Anspruch 1, worin der Metallkomplex ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (t-Butylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)dimethyl, (Isopropylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Benzylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (t-Butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)dichlorid, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[1]-phenanthre-

nyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl und (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[*l*]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl.

8. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend:

- 1) einen Metallkomplex der Formel 1A und
- 2) einen aktivierenden Cokatalysator, wobei das Molverhältnis von 1) zu 2) von 1 : 10.000 bis 100:1 reicht.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1–7, enthaltend das Reaktionsprodukt, das aus Umwandeln eines Metallkomplex der Formel 1A in einen aktiven Katalysator durch Verwendung einer Aktivierungstechnik gebildet wird.

10. Katalysator nach Anspruch 1, worin der aktivierende Cokatalysator Trispentafluorphenylboran enthält.

11. Katalysator nach Anspruch 10, worin der aktivierende Cokatalysator ein Alumaxan und Trispentafluorphenylboran in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 5 : 1 enthält.

12. Neutraler Metallkomplex, entsprechend der Formel:



;
worin:

Cp ein Cyclopentaphenanthrenylringsystemligand ist, der optional mit einer oder mehreren Ligandengruppen, ausgewählt aus Hydrocarbyl-, Silyl-, Germyl-, Halogenid-, Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsiloxy-, Hydrocarbylsi-

ylamino-, Di(hydrocarbyl)amino-, Hydrocarbylenamino-, Di(hydrocarbyl)phosphino-, Hydrocarbylenphosphino-, Hydrocarbylsulfido-, halogensubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbyloxysubstituierten Hydrocarbyl-, silylsubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsiloxysubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylsilylamino-substituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)aminosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenaminosubstituierten Hydrocarbyl-, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Hydrocarbyl-, hydrocarbylenphosphinosubstituierten Hydrocarbyl- oder hydrocarbylsulfidosubstituierten Hydrocarbylligandengruppen, substituiert ist, wobei diese Ligandengruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist, und optional zwei oder mehrere der vorstehenden Ligandengruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und weiterhin optional ein oder mehrere Kohlenstoffe des Cyclopentaphenanthrenylringsystems durch ein Stickstoff- oder Phosphoratom ersetzt sein können;

M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ist;

Z eine divalente Einheit, der es an delokalisierten π -Elektronen fehlt und die kovalent an Cp und M gebunden ist, oder solch eine Einheit, die eine σ -Bindung, durch welche sie an Cp gebunden ist, und ein neutrales Zwei-Elektronen-Paar, das fähig ist, eine koordinativ-kovalente Bindung an M auszubilden, aufweist, ist, wobei dieses Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und weiterhin Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff enthält;

X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donorverbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

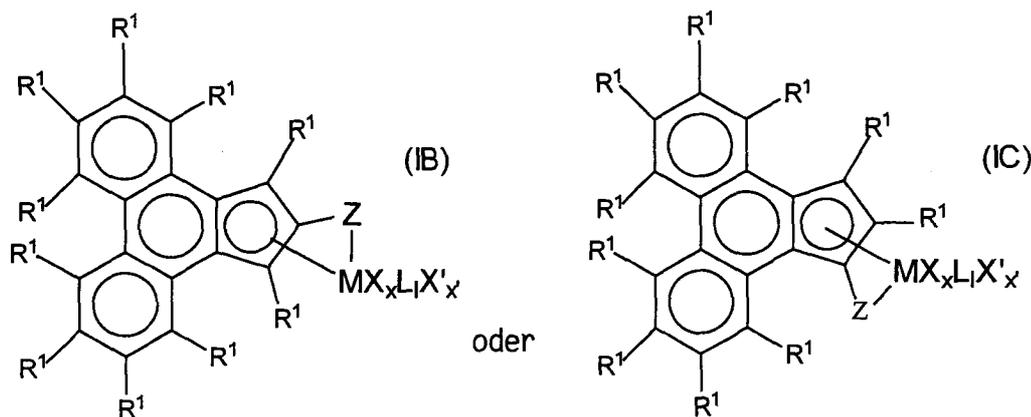
X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

1 eine Zahl von 0 bis 2 ist und

x' gleich 0 oder 1 ist.

13. Neutrale Komplexverbindung nach Anspruch 12, entsprechend der Formel:



worin:

M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ist;

R¹ unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silyl, Germyl, Halogenid, Hydrocarbyloxy, Hydrocarbylsiloxy, Hydrocarbylsilylamino, Di(hydrocarbyl)amino, Hydrocarbylenamino, Di(hydrocarbyl)phosphino, Hydrocarbylenphosphino, Hydrocarbylsulfido, halogensubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbyloxysubstituiertes Hydrocarbyl, silylsubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsiloxysubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylsilylamino-substituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenaminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenphosphinosubstituiertes Hydrocarbyl oder hydrocarbylsulfidosubstituiertes Hydrocarbyl ist, wobei diese R¹-Gruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist und optional zwei oder mehrere der vorstehenden benachbarten R¹-Gruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und dabei einen gesättigten oder ungesättigten anellierten Ring bilden und weiterhin optional ein oder mehrere der Kohlenstoffe von jedem der Ringe durch ein Stickstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein können;

Z eine divalente Einheit, der es an delokalisierten π -Elektronen fehlt, oder solch eine Einheit, die eine σ -Bindung und ein neutrales Zwei-Elektronen-Paar, das fähig ist, eine koordinativ-kovalente Bindung an M zu bilden, enthält, ist, wobei dieses Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente enthält und weiterhin Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff enthält;

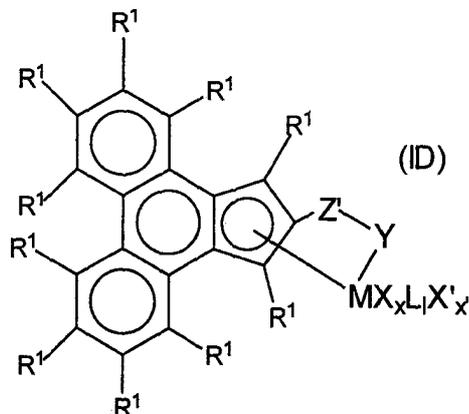
X eine monovalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist, ausschließlich der Klasse von Liganden, die cyclische Ligandengruppen sind, die an M über delokalisierte π -Elektronen gebunden sind;

L unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine neutrale Donorverbindung mit bis zu 20 Atomen ist;

X' eine divalente anionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist;

x gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;
 1 eine Zahl von 0 bis 2 ist und
 x' gleich 0 oder 1 ist.

14. Metallkomplex nach Anspruch 13, entsprechend der Formel:



worin:

R¹ bei jedem Auftreten Wasserstoff oder eine Hydrocarbyl-, Amino oder aminosubstituierte Hydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, ist;

Y gleich -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂ oder -PR⁵₂ ist;

Z' gleich SiR⁵₂, CR⁵, SiR⁵₂SiR⁵₂, CR⁵CR⁵, CR⁵=CR⁵, CR⁵₂SiR⁵₂, BR⁵ oder GeR⁵₂ ist ;

R⁵ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Mitglied, ausgewählt aus Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Silyl-, halogeniertem Alkyl-, halogeniertem Aryl- und Kombinationen derselben ist, wobei dieses R⁵ bis zu 20 Nichtwasserstoffatome aufweist und optional zwei R⁵-Gruppen von Z' (wenn R⁵ nicht Wasserstoff ist) oder eine R⁵-Gruppe von Z' und eine R⁵-Gruppe von Y ein Ringsystem bilden; und

(a) x und x' beide 0 sind, 1 gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und L ein neutrales konjugiertes oder nichtkonjugiertes Dien ist, das optional mit einer oder mehreren Hydrocarbylgruppen substituiert ist, wobei dieses L bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweist und an M mittels delocalisierter π-Elektronen desselben gebunden ist;

(b) x gleich 0 ist, x' gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist, X' ein dianionischer Ligand, ausgewählt aus Hydrocarbadiyl-, Oxyhydrocarbylen- und Hydrocarbylendioxygruppen ist, wobei diese X'-Gruppe bis zu 30 Nichtwasserstoffatome aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 10 definiert ist;

(c) x gleich 1 ist, x' gleich 0 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 ist, X eine stabilisierende anionische Ligandengruppe, ausgewählt aus Allyl-, 2-(N,N-Dimethylamino)phenyl-, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl- und 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl ist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 10 definiert ist; oder

(d) x gleich 2 ist, x' gleich nu11 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 oder, wenn Y gleich -NR⁵₂ oder -PR⁵₂ ist, in der formalen Oxidationsstufe +3 ist, X ein anionischer Ligand, ausgewählt aus Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Di(hydrocarbyl)amido-, Di(hydrocarbyl)phosphido-, Hydrocarbylsulfido- und Silylgruppen ebenso wie halogen-, di(hydrocarbyl)amino-, hydrocarbyloxy- und di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Derivaten derselben ist, wobei diese X-Gruppe bis zu 30 Atome, Wasserstoff nicht mitgezählt, aufweist, 1 gleich 0 oder 1 ist und L wie in Anspruch 10 definiert ist.

15. Metallkomplex nach Anspruch 14, worin:

(a) x und x' beide 0 sind, 1 gleich 1 ist, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und L gleich 1,4-Diphenyl-1,3-butadien oder 1,3-Pentadien ist;

(b) x und 1 beide 0 sind, x' gleich 1 ist und M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist und X' eine 1,4-Butadienylgruppe ist, die einen Metallo-cyclopentenring mit M bildet, (c) x gleich 1 ist, 1 und x' beide 0 sind, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +3 ist und X gleich 2-(N,N-Dimethylamino)benzyl ist oder

(d) x gleich 2 ist, 1 und x' beide 0 sind, M gleich Titan in der formalen Oxidationsstufe +4 ist und X unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Methyl-, Benzyl- oder Halogenid ist.

16. Metallkomplex nach Anspruch 14, worin M gleich Titan ist, X gleich Chlorid oder Methyl ist, Z' gleich Dimethylsilyl- oder Phenylamido ist, Y gleich t-Butylamido oder Phenylamido ist, x gleich 2 ist und 1 und x' gleich 0 sind.

17. Metallkomplex nach Anspruch 14, worin M gleich Titan ist, X' gleich 1,3-Pentadien ist, Z' gleich Dime-

ta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (t-Butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl, (Cyclohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(III)-2-(N,N-dimethylamino)benzyl, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dichlorid, (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dimethyl und (Cyclododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyclopenta[[]-phenanthrenyl)silantitan(IV)-dibenzyl.

19. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend Inberührungbringen eines oder mehrerer $C_{2-100,000}$ -Olefine unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysator wie in einem der Ansprüche 1–11 definiert.

20. Verfahren nach Anspruch 19, worin Ethylen und ein aromatisches Vinylmonomer copolymerisiert werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin Ethylen und ein Styrol copolymerisiert werden.

22. Einheitliches pseudo-statistisches Copolymer von Ethylen und einem aromatischen Vinylmonomer mit einem Clusterindex Cl_{ES} von weniger als 1,0 und einem Gehalt an polymerisierten aromatischen Vinylmonomer von weniger als 50 Mol-%, erhältlich durch ein Verfahren wie in Anspruch 19 definiert.

23. Copolymer nach Anspruch 22, worin das aromatische Vinylmonomer Styrol ist.

24. Verwendung eines Metallkomplexes wie in einem der Ansprüche 12–18 definiert, um die Polymerisation von einem oder mehreren $C_{2-100,000}$ -Olefinen zu katalysieren.

25. Verwendung eines Metallkomplexes wie in einem der Ansprüche 12–18 definiert, um die Copolymerisation von Ethylen und einem aromatischen Vinylmonomer zu katalysieren.

26. Verwendung eines Metallkomplexes wie in einem der Ansprüche 12–18 definiert, um die Copolymerisation von Ethylen und einem Styrol zu katalysieren.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

