



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 38 55 727 T3** 2007.08.02

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 478 913 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **P 38 55 727.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **91 112 405.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.01.1988**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.04.1992**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.12.1996**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **03.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/64** (2006.01)

C08F 4/76 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

11471 **30.01.1987** **US**

133052 **21.12.1987** **US**

(73) Patentinhaber:

**Exxon Chemical Patents Inc., Florham Park, N.J.,
US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, LU, NL, SE

(72) Erfinder:

**Turner, Howard William, Webster, Texas 77598,
US; Hlatry, Gregory George, Houston, Texas
77062, US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **Katalysatoren und Polymerisationsverfahren unter Anwendung derselben**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Materialzusammensetzungen, die als Katalysatoren brauchbar sind, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren und die Katalysatoren selbst, ein Verfahren, bei dem diese Materialzusammensetzungen als Katalysatoren verwendet werden, und mit diesen Katalysatoren hergestellte Polymerprodukte. Insbesondere betrifft diese Erfindung ionische Katalysatorzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzungen, ein Verfahren zum Polymerisieren von Olefinen, Diolefinen und/oder acetylenisch ungesättigten Monomeren, bei dem diese Katalysatorzusammensetzungen verwendet werden, und mit diesen Katalysatorzusammensetzungen hergestellte Polymerprodukte.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Im Journal of the Chemical Society, 1986, Seite 1610, ist in einem Artikel von M. Bochmann und L. M. Wilson die Herstellung einer Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BPh}_4]$ unter Verwendung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und BaBPh_4 in CH_3CN beschrieben. $[(\text{Indenyl})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{RCN})][\text{BPh}_4]$ ist auch genannt. Es wird konstatiert, daß keiner der Komplexe mit Ethylen, Butadien oder Acetylen unter milden Bedingungen in Abwesenheit oder Anwesenheit von Lewisäuren reagiert.

[0003] Im Journal of the American Chemical Society, 1986, Band 108, Seiten 1718 bis 1719 ist in einem Artikel von R. F. Jordan, W. E. Dasher und S. F. Echols die Herstellung eines ionischen Komplexes unter Verwendung von $\text{Ag}[\text{BPh}_4][\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BPh}_4]$ beschrieben. Ag^0 fällt aus. CH_3CN kann durch Tetrahydrofuran (THF) ersetzt werden, um einen stabilen Komplex zu bilden. Es wurde vorgeschlagen, daß diese kationischen Komplexe mit Polyolefinen reaktiv sein können.

[0004] Im Journal of the American Chemical Society, Band 108, Seiten 7410 bis 7411, beschreiben R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet und B. Scott die Verwendung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})][\text{BPh}_4]$ bei der Ethylenpolymerisation in Abwesenheit eines Al-Cokatalysators. Der Zweck liegt darin, die Existenz von $\text{Cp}_2\text{M}(\text{IV})\text{R}^+$ -Kationen zu beweisen, wobei labile Liganden, vorzugsweise THF anstelle von CH_3CN , verwendet werden. Es wird CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und 1 bis 4 atm Ethylen verwendet, um Polyethylen mit typischerweise einem M_w von 18 400, einem M_z von 33 000, einem M_w/M_n von 2,58 mit einer relativ niedrigen Aktivität von 0,2 g/mmol Katalysator/Min/atm herzustellen. Es wird gesagt, daß der Ligand THF, obwohl labil, mit Ethylen konkurriert.

[0005] Zu den von der Erfindung zu lösenden Problemen gehört, wie Katalysatoren mit hoher Aktivität unter Verwendung raumerfüllender Anionen hergestellt werden können, wie die katalytisch aktiven Spezies gegen Zersetzung geschützt werden können und insbesondere wie die raumerfüllenden Anionen stabilisiert werden können, um eine umfassende Auswahl an Kationen zu liefern.

[0006] Es gehört zu den Zielen der Erfindung, ein verbessertes Katalysatorsystem zu liefern, das (1) eine bessere Steuerung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung liefert, (2) keinem Aktivierungsgleichgewicht unterliegt und (3) nicht die Verwendung eines unerwünschten Cokatalysators beinhaltet.

[0007] Ionische erfindungsgemäße Katalysatoren ermöglichen ein verbessertes Polymerisationsverfahren für Olefine, Diolefine und/oder acetylenisch ungesättigte Monomere. Es gehört außerdem zu den Aufgaben der Erfindung, jenen verbesserten Katalysator zu liefern, der eine bessere Steuerung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung des Produktpolymers ermöglichen kann, der mit geringerem Brandrisiko verwendet werden kann und Polymerprodukte mit relativ engen Molekulargewichtsverteilungen ergeben kann, die frei von bestimmten Metallverunreinigungen sind.

Zusammenfassung der Erfindung

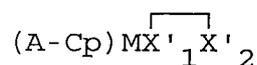
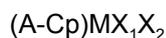
[0008] Erfindungsgemäß wird ein ionischer Polymerisationskatalysator für die Olefinpolymerisation geliefert, der ein Kation aus einer Bis(cyclopentadienyl)verbindung eines Metalls aus der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente oder ein katalytisch aktives Zersetzungsprodukt derselben und ein mehrere Boratome umfassendes stabilisierendes Anion aufweist, welches nicht einen anionischen Substituenten oder ein anionisches Fragment unter Bildung eines neutralen, vierfach koordinierten Metallocens auf das Kation überträgt, und welches ausreichend labil ist, um während der Polymerisation die Verdrängung durch ein Olefin und/oder Diolefin und/oder ungesättigtes Monomer zuzulassen.

[0009] Die Gruppe-IV-B-Metallverbindung ist in der Lage, ein Kation zu bilden, das formal eine Koordinationszahl von 3 und eine Wertigkeit von +4 hat, wenn der Ligand aus demselben freigesetzt wird. Das Anion der zweiten Verbindung ist allgemein in der Lage, den Gruppe-IV-B-Metallkationkomplex zu stabilisieren, ohne die Fähigkeit des Gruppe-IV-B-Metallkations oder dessen Zersetzungsprodukts zu stören, als Katalysator zu wirken, und es muß ausreichend labil sein, um die Verdrängung durch ein Olefin, ein Diolefin oder ein acetylenisch ungesättigtes Monomer während der Polymerisation zu gestatten. Beispielsweise haben Bochmann und Wilson berichtet (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, Seiten 1610 bis 1611), daß Bis(cyclopentadienyl)titanmethyl mit Tetrafluorborsäure unter Bildung von Bis(cyclopentadienyl)titanmethyltetrafluorborat reagiert. Das Anion ist allerdings nicht labil genug, um von Ethylen verdrängt zu werden.

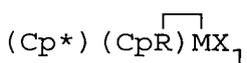
[0010] Alle Bezugnahmen auf das Periodensystem der Elemente beziehen sich hier auf das Periodensystem der Elemente, das von CRC-Press, Inc. 1984 veröffentlicht worden ist und deren Copyright unterliegt. Jegliche Bezugnahme auf eine Gruppe oder Gruppen bezieht sich ebenso auf die Gruppe oder die Gruppen, wie sie in diesem Periodensystem der Elemente wiedergegeben sind.

[0011] Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff "verträgliches, nicht-koordinierendes Anion" ein Anion, das entweder mit dem Kation nicht koordiniert oder nur schwach an das Kation koordiniert ist und somit ausreichend labil bleibt, um durch eine neutrale Lewisbase verdrängt zu werden. Der Begriff "verträgliches, nicht-koordinierendes Anion" bezieht sich insbesondere auf ein Anion, welches nicht einen anionischen Substituenten oder ein anionisches Fragment unter Bildung eines neutralen, vierfach koordinierten Metallocens und eines neutralen Bornebenproduktes auf das Kation überträgt, wenn es in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem als stabilisierendes Anion wirkt. Verträgliche Anionen sind Anionen, die nicht bis zur Neutralität abgebaut werden, wenn sich der anfangs gebildete Komplex zersetzt.

[0012] Die Gruppe-IV-B-Metallverbindungen und insbesondere Titan-, Zirconium- und Hafniumverbindungen, von denen das Kation des erfindungsgemäßen Katalysators abgeleitet ist, sind Bis(cyclopentadienyl)derivate von Titan, Zirconium und Hafnium. Allgemein können brauchbare Titan-, Zirconium- und Hafniumverbindungen von Verbindungen abgeleitet sein, die durch die folgenden allgemeinen Formeln



und/oder



wiedergegeben werden, wobei

M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan (Ti), Zirconium (Zr) und Hafnium (Hf) ist; (A-Cp) entweder (Cp)(Cp*) oder Cp-A'-Cp* ist, und Cp und Cp* die gleichen oder unterschiedliche, substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylreste und gegebenenfalls zwei unabhängig substituierte oder unsubstituierte Reste sind, wobei A' eine kovalente Brückengruppe ist, die ein Gruppe IVA-Element enthält; L ein Olefin-, Diolefin- oder Arinligand ist; X₁ und X₂ unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Kohlenwasserstoffresten, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituierten Kohlenwasserstoffresten, bei denen gegebenenfalls 1 oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind und die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, gegebenenfalls zwei niedrigeren Alkylsubstituenten oder zwei Hydridresten oder Organometalloidresten, wobei die Organometalloidreste vorzugsweise ein Gruppe-IV-A-Element umfassen, wobei jeder der in dem Organoanteil des Organometalloids enthaltenden Kohlenwasserstoffsubstituenten unabhängig 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält; X'₁ und X'₂ miteinander verbunden und an das Metallatom gebunden sind, um einen Metallacyclus zu bilden, in dem das Metall, X'₁ und X'₂ einen kohlenwasserstoffcyclischen Ring bilden, der 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und R ein Substituent, vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffsubstituent, insbesondere einer mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, an einem der Cyclopentadienylreste ist, der auch an das Metallatom gebunden ist.

[0013] Jedes Kohlenstoffatom in dem Cyclopentadienylrest kann unabhängig unsubstituiert oder mit dem gleichen oder einem unterschiedlichen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffresten, substituierten Kohlenwasserstoffresten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Ha-

logenatom ersetzt sind, kohlenwasserstoffsubstituierte Metalloidreste, bei denen das Metalloid ausgewählt ist aus der Gruppe IV-A- des Periodensystems der Elemente, sowie Halogenresten substituiert sein. Geeignete Kohlenwasserstoff- und substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mindestens ein Wasserstoffatom in dem Cyclopentadienylrest ersetzen können, enthalten 1 bis 20 Kohlenstoffatome und schließen geradkettige und verzweigte Alkylreste, cyclische Kohlenwasserstoffreste, alkylsubstituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste, aromatische Reste und alkylsubstituierte aromatische Reste ein. In ähnlicher Weise und wenn X_1 und/oder X_2 ein Kohlenwasserstoff- oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest ist, kann jeder unabhängig 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest, ein cyclischer Kohlenwasserstoffrest, ein alkylsubstituierter cyclischer Kohlenwasserstoffrest, ein aromatischer Rest oder alkylsubstituierter aromatischer Rest sein. Geeignete Organometalloidreste schließen mono-, di- und trisubstituierte Organometalloidreste von Gruppe-IV-A-Elementen ein, wobei jede der Kohlenwasserstoffgruppen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Insbesondere schließen geeignete Organometalloidreste Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Ethyldimethylsilyl, Methyl-diethylsilyl, Triphenylgermyl oder Trimethylgermyl ein.

[0014] Illustrierende, aber nicht einschränkende Beispiele für Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen verbesserten Katalysatoren verwendet werden können, sind di(kohlenwasserstoff)substituierte Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdiethyl, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdipropyl, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdibutyl, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdiphenyl, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdineopentyl und Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdi(m-tolyl) und Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdi(p-tolyl); (monokohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie (Methylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(methylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Ethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(ethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Propylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(propylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (n-Butyl)cyclopentadienyl(cyclopentadienyl)- und Bis(n-butyl)cyclopentadienylzirconiumdimethyl, (tert.-Butyl)cyclopentadienyl(cyclopentadienyl)- und Bis(tert.-butyl)cyclopentadienylzirconiumdimethyl, (Cyclohexylmethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(cyclohexylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Benzylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(benzylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Diphenylmethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(diphenylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Methylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(methylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Ethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(ethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Propylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(propylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (n-Butyl)cyclopentadienyl(cyclopentadienyl)- und Bis(n-butyl)cyclopentadienylzirconiumdihydrid, (tert.-Butyl)cyclopentadienyl(cyclopentadienyl)- und Bis(tert.-butyl)cyclopentadienylzirconiumdihydrid, (Cyclohexylmethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(cyclohexylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Benzylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(benzylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Diphenylmethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(diphenylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid; (polykohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie (Dimethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trimethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Tetramethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Permethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(permethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Ethyltetramethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Indenyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(indenyl)zirconiumdimethyl, (Dimethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Trimethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Permethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(permethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Ethyltetramethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Indenyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(indenyl)zirconiumdihydrid, (metallkohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie (Trimethylsilylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trimethylgermylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylgermylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trimethylstannylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylstannylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trimethylplumbylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylplumbylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trimethylsilylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Trimethylgermylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylgermylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Trimethylstannylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylstannylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, (Trimethylplumbylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trimethylplumbylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid; (halogensubstituierte Cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie (Trifluormethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trifluormethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Trifluormethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)- und Bis(trifluormethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid; silylsubstituierte (Cyclopentadienyl)zirconiumverbindun-

gen wie Bis(cyclopentadienyl)(trimethylsilyl)(methyl)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)(triphenylsilyl)(methyl)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)tris(dimethylsilyl)silyl(methyl)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)[bis(mesityl)silyl](methyl)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)(trimethylsilyl)(trimethylsilylmethyl)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)(trimethylsilyl)(benzyl)zirconium; verbrückte Cyclopentadienylzirconiumverbindungen wie Methylenbis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, Methylenbis(cyclopentadienyl)zirconiumdihydrid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirconiumdihydrid und Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirconiumdihydrid; Zirconacyclen wie Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconacyclobutan, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconacyclopentan, Bis(cyclopentadienyl)zirconaindan und dergleichen; mit Olefin-, Diolefin- und Arinligand substituierte Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie Bis(cyclopentadienyl)(1,3-butadien)zirconium, Bis(cyclopentadienyl)(2,3-dimethyl-1,3-butadien)zirconium und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(dehydrobenzol)zirconium; (Kohlenwasserstoff)(hydrid)substituierte Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen wie Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(phenyl)(hydrid) und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(methyl)(hydrid) und Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen, bei denen ein Substituent des Cyclopentadienylrestes an das Metall gebunden ist, wie (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethylen)zirconiumhydrid und (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethylen)zirconiumphenyl.

[0015] Eine ähnliche Liste illustrierender Bis(cyclopentadienyl)hafnium- und Bis(cyclopentadienyl)titanverbindungen könnte angefertigt werden, da diese Listen jedoch mit den bereits in Hinsicht auf Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen angegebenen Listen nahezu identisch wären, werden sie nicht als notwendig für eine vollständige Offenbarung angesehen. Fachleute wissen jedoch, daß Bis(cyclopentadienyl)hafniumverbindungen und Bis(cyclopentadienyl)titanverbindungen, die einigen der oben aufgeführten Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen entsprechen, nicht bekannt sind. Die Liste würde daher um diese Verbindungen gekürzt. Andere Bis(cyclopentadienyl)hafniumverbindungen und andere Bis(cyclopentadienyl)titanverbindungen sowie andere Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen, die für die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen nutzbringend sind, sind Fachleuten natürlich offensichtlich.

[0016] Verbindungen, aus denen das in den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendete Anion hergestellt werden kann, schließen eine Brönstedtsäure, die in der Lage ist, ein Proton abzugeben, und ein verträgliches, mehrere Boratome umfassendes Anion ein, wobei das Anion relativ raumerfüllend oder groß ist und in der Lage ist, die aktive Metallkatalysatorspezies zu stabilisieren, die gebildet wird, wenn die beiden Verbindungen kombiniert werden, und wobei das Anion ausreichend labil ist, um von olefinischen, diolefinischen und acetylenisch ungesättigten Substraten oder anderen neutralen Lewisbasen wie Ethern oder Nitrilen verdrängt zu werden. Im allgemeinen kann das stabilisierende Anion hergestellt werden aus einer zweiten Verbindung, die durch eine der folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben wird



wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituiertes Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, bei dem vorzugsweise ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind, ersetzt sind, und der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, Phosphonium- oder substituierte Phosphoniumreste sind, bei denen vorzugsweise bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, bei dem vorzugsweise 1 oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt worden sind und der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, ersetzt sind; B und C Bor beziehungsweise Kohlenstoff sind, X, X' und X'' Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituierten Kohlenwasserstoffresten, bei denen vorzugsweise ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind und die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Organometalloidreste, bei denen vorzugsweise jeder Kohlenwasserstoffsubstituent in dem Organoanteil 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe IV-A des Periodensystems der Elemente; a und b ganze Zahlen ≥ 0 sind; c eine ganze Zahl ≥ 1 ist; a + b + c = eine geradzahlige ganze Zahl von 2 bis 8 ist; und m eine ganze Zahl im Bereich von 5 bis 22 ist; und/oder



wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituiertes Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, bei dem vorzugsweise 1 oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogena-

tom ersetzt sind und der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, ersetzt sind, ein Phosphonium- oder substituierter Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, bei dem vorzugsweise 1 oder mehr der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind und der vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, ersetzt worden sind; B, C, M und H Bor, Kohlenstoff, ein Übergangsmetall beziehungsweise Wasserstoff sind, X_3 , X_4 und X_5 Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten, die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten oder substituierten Kohlenwasserstoffresten, bei denen vorzugsweise eines oder mehrere der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt worden ist und die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, oder Organometalloidresten, bei denen vorzugsweise jeder Kohlenwasserstoffsubstituent in dem Organoanteil oder das Organometalloid 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und das Metall vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe IV-A des Periodensystems der Elemente; a' und b' die gleiche oder eine unterschiedliche ganze Zahl ≥ 0 sind; c' eine ganze Zahl ≥ 2 ist; a' + b' + c' = eine geradzahlige ganze Zahl von 4 bis 8 ist; m' eine ganze Zahl von 6 bis 12 ist; n eine ganze Zahl ist, so daß $2c' - n = d$ ist; und d eine ganze Zahl ≥ 1 ist.

[0017] Illustrierende, aber nicht einschränkende Beispiele für zweite Verbindungen, die Vorläufer für das als zweite Komponente in den erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen verwendete Anion sind, sind Ammoniumsalze wie Ammonium-1-carbadodecaborat (wobei 1-Carbadodecaborat als illustrierendes, aber nicht einschränkendes Gegenion für die unten aufgeführten Ammoniumkationen verwendet wird): monokohlenwasserstoffsubstituierte Ammoniumsalze wie Methylammonium-1-carbadodecaborat, Ethylammonium-1-carbadodecaborat, Propylammonium-1-carbadodecaborat, Isopropylammonium-1-carbadodecaborat, (n-Butyl)ammonium-1-carbadodecaborat, Anilinium-1-carbadodecaborat und (p-Tolyl)ammonium-1-carbadodecaborat, di(kohlenwasserstoff)substituierte Ammoniumsalze wie Dimethylammonium-1-carbadodecaborat, Diethylammonium-1-carbadodecaborat, Dipropylammonium-1-carbadodecaborat, Diisopropylammonium-1-carbadodecaborat, Di(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat, Diphenylammonium-1-carbadodecaborat und Di(p-tolyl)ammonium-1-carbadodecaborat, tri(kohlenwasserstoff)substituierte Ammoniumsalze wie Trimethylammonium-1-carbadodecaborat, Triethylammonium-1-carbadodecaborat, Tripropylammonium-1-carbadodecaborat, Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat, Triphenylammonium-1-carbadodecaborat und Tri(p-tolyl)ammonium-1-carbadodecaborat, N,N-Dimethylanilinium-1-carbadodecaborat und N,N-Diethylanilinium-1-carbadodecaborat.

[0018] Illustrierende, aber nicht einschränkende Beispiele für zweite Verbindungen, die der Formel 5 entsprechen und Tri(n-butyl)ammonium als illustrierendes, aber nicht einschränkendes Gegenion für die unten aufgeführten Anionen verwenden, sind Salze von Anionen wie Bistri(n-butyl)ammoniumnonaborat, Bistri(n-butyl)ammoniumdecaborat, Bistri(n-butyl)ammoniumundecaborat, Bistri(n-butyl)ammoniumdodecaborat, Bistri(n-butyl)ammoniumdecachlorododecaborat, Bistri(n-butyl)ammoniumdodecachlorododecaborat, Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadecaborat, Tri(n-butyl)ammonium-1-carbaundecaborat, Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat, Tri(n-butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborat und Tri(n-butyl)ammoniumdibromo-1-carbadodecaborat, Boran- und Carboran Komplexe und Salze von Boran- und Carborananionen wie Decaboran(14), 7,8-Dicarbaundecaboran(13), 2,7-Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran, Dodecahydrido-11-methyl-2,7-dicarbaundecaboran, Tri(n-butyl)ammoniumundecaborat(14), Tri(n-butyl)ammonium-6-carbadecaborat(12), Tri(n-butyl)ammonium-7-carbaundecaborat(13), Tri(n-butyl)ammonium-7,8-dicarbaundecaborat(12), Tri(n-butyl)ammonium-2,9-dicarbaundecaborat(12), Tri(n-butyl)ammoniumdodecahydrido-8-methyl-7,9-dicarbaundecaborat, Tri(n-butyl)ammoniumdodecahydrido-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat, Tri(n-butyl)ammoniumundecahydrido-8-butyl-7,9-dicarbaundecaborat, Tri(n-butyl)ammoniumundecahydrido-8-allyl-7,9-dicarbaundecaborat, Tri(n-butyl)ammoniumundecahydrido-9-trimethylsilyl-7,8-dicarbaundecaborat und Tri(n-butyl)ammoniumundecahydrido-4,6-dibromo-7-carbaundecaborat, Borane und Carborane und Salze von Boranen und Carboranen wie 4-Carbanonaboran(14), 1,3-Dicarbanonaboran(13), 6,9-Dicarbadecaboran(14), Dodecahydrido-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran, Dodecahydrido-1-methyl-1,3-dicarbanonaboran und Undecahydrido-1,3-dimethyl-1,3-dicarbanonaboran.

[0019] Illustrierende, aber nicht einschränkende Beispiele für zweite Verbindungen, die der Formel 6 entsprechen (wobei Tri(n-butyl)ammonium als illustrierendes, aber nicht einschränkendes Gegenion für die unten aufgeführten Anionen verwendet wird) sind Salze von Metallacarboran- und Metallaborananionen wie Tri(n-butyl)ammoniumbis(nonahydrido-1,3-dicarbanonaborato)kobaltat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)ferrat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)nickelat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)cuprat(III), Tri(n-butyl)ammonium(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)aurat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(nonahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaunde-

caborato)ferrat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(nonahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaborato)chromat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(tribromooctahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III), Tri(n-butyl)ammoniumbis(dodecahydridodicarbadodecaborato)kobaltat(III), Bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(dodecahydridodecaborato)nickelat(II), Tris[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborato)chromat(III), Bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborato)manganat(IV), Bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborato)kobaltat(III) und Bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborato)nickelat(IV). Eine ähnliche Liste repräsentativer Phosphoniumverbindungen kann als illustrierende zweite Verbindungen genannt werden, der Kürze halber wird hier allerdings einfach angemerkt, daß die den aufgeführten Ammoniumsalzen und substituierten Ammoniumsalzen entsprechenden Phosphoniumsalze und substituierten Phosphoniumsalzen in der vorliegenden Erfindung als zweite Verbindungen verwendet werden können.

[0020] Im allgemeinen und obwohl die meisten oben angegebenen ersten Komponenten mit den meisten oben angegebenen zweiten Komponenten kombiniert werden können, um den aktiven ionischen Olefinpolymerisationskatalysator herzustellen, ist es für kontinuierliche Polymerisationsverfahren wichtig, daß entweder das anfangs gebildete Metallkation oder ein Zersetzungsprodukt desselben ein relativ stabiler Olefinpolymerisationskatalysator ist. Es ist auch wichtig, daß das Anion der zweiten Verbindung gegenüber Hydrolyse stabil ist, wenn ein Ammoniumsalz verwendet wird. Zudem ist es wichtig, daß die Acidität der zweiten Komponente relativ zu der ersten Komponente ausreichend ist, um die erforderliche Protonenübertragung zu erleichtern. Im Gegensatz dazu muß die Basizität des Metallkomplexes auch ausreichend sein, um die erforderliche Protonenübertragung zu erleichtern. Bestimmte Metallocenverbindungen – wobei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdimethyl als illustrierendes, aber nicht einschränkendes Beispiel verwendet wird – sind beständig gegenüber der Umsetzung mit allen außer den stärksten Brönstedtsäuren und sind daher nicht geeignet als erste Komponenten, um die hier beschriebenen ionischen Katalysatoren zu bilden. Im allgemeinen können Bis(cyclopentadienyl)metallverbindungen, die durch wäßrige Lösungen hydrolysiert werden können, als geeignet als erste Komponenten zur Bildung der hier beschriebenen Katalysatoren betrachtet werden.

[0021] In Hinsicht auf die Kombination aus dem gewünschten Kation und dem stabilisierenden Anion, um einen erfindungsgemäßen aktiven Katalysator zu bilden, ist zu beachten, daß die zur Herstellung des aktiven Katalysators kombinierten beiden Verbindungen so gewählt werden müssen, daß sichergestellt ist, daß das Anion durch ein Monomer oder eine andere neutrale Lewisbase verdrängt werden kann. Dies kann durch sterische Hinderung, die aus Substitutionen an den Cyclopentadienylkohlenstoffatomen resultiert, sowie aus Substitutionen am Anion selbst resultieren. Die Verwendung von perkohlenwasserstoffsubstituierten Cyclopentadienylmetallverbindungen und/oder raumerfüllenden zweiten Komponenten verhindert im allgemeinen nicht die gewünschte Kombination und ergibt in der Tat im allgemeinen labilere Anionen. Daraus folgt dann, daß Metallverbindungen (erste Komponenten), die perkohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienylreste umfassen, effektiver mit einem breiteren Bereich von zweiten Verbindungen verwendet werden können als Metallverbindungen (erste Komponenten), die nicht substituierte Cyclopentadienylreste umfassen. In der Tat sind erste Verbindungen, die perkohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienylreste umfassen, im allgemeinen effektiv, wenn sie in Kombination mit zweiten Komponenten mit sowohl größeren oder auch kleineren Anionen verwendet werden. Wenn die Anzahl und Größe der Substituenten an den Cyclopentadienylresten verringert werden, werden allerdings effektivere Katalysatoren mit zweiten Verbindungen erhalten, die größere Anionen enthalten, wie solche, die in Gleichung 6 oben eingeschlossen sind, und jene aus Gleichung 5 mit größeren m-Werten. In diesen Fällen ist es außerdem bevorzugt, daß bei Verwendung von zweiten Verbindungen, die in Gleichung 5 eingeschlossen sind, $a + b + c = 2$ sind. Zweite Verbindungen, in denen $a + b + c =$ geradzahlige ganze Zahlen von 4 oder mehr sind, haben acide B-H-B-Gruppen, die mit dem gebildeten Metallkation weiterreagieren können und zu katalytisch inaktiven Verbindungen führen.

[0022] Die Erfindung liefert auch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Olefinpolymerisation, bei dem in einem geeigneten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel mindestens eine erste Verbindung, die aus einer Bis(cyclopentadienyl)metallverbindung eines Metalls der Gruppe IVB des Periodensystems, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirconium und Hafnium, mit mindestens einem Liganden besteht, der in der Lage ist, mit einer Lewis- und Brönstedtsäure unter Bildung eines Kations zu reagieren, und mindestens eine zweite Verbindung kombiniert werden, die in der Lage ist, irreversibel mit dem Liganden zu reagieren und ein stabilisierendes Anion freizusetzen, welches raumerfüllend, labil und in der Lage ist, das Kation zu stabilisieren, und eine Mehrzahl von Boratomen umfaßt.

[0023] Im allgemeinen kann der Katalysator hergestellt werden, indem die beiden Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -100°C bis 300°C , vorzugsweise bei 0 bis 3100 bar (0 bis 45 000 psig) kombiniert werden. Der Katalysator kann verwendet werden, um α -Olefine und acety-

lenisch ungesättigte Monomere mit zwei bis achtzehn Kohlenstoffatomen und Diolefine mit vier bis achtzehn Kohlenstoffatomen entweder allein oder in Kombination zu polymerisieren. Der Katalysator kann auch verwendet werden, um α -Olefine, Diolefine und/oder acetylenisch ungesättigte Monomere in Kombination mit anderen ungesättigten Monomeren zu polymerisieren. Im allgemeinen wird die Polymerisation bei im Stand der Technik für die Polymerisation von Monomeren dieses Typs wohlbekannten Bedingungen bewirkt. Es wird natürlich anerkannt, daß sich das Katalysatorsystem in situ bildet, wenn dessen Komponenten direkt zu dem Polymerisationsverfahren gegeben werden und ein geeignetes Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel in dem Polymerisationsverfahren verwendet wird. Es ist allerdings bevorzugt, den Katalysator in einer separaten Stufe in einem geeigneten Lösungsmittel zu bilden, bevor derselbe zu der Polymerisationsstufe gegeben wird. Obwohl der Katalysator keine pyrophore Spezies enthält, sind die Komponenten des Katalysators empfindlich sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Feuchtigkeit und sollen in einer inerten Atmosphäre wie Stickstoff, Argon oder Helium gehandhabt, transportiert und umgewandelt werden.

[0024] Wie oben gezeigt werden die verbesserten erfindungsgemäßen Katalysatoren vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel hergestellt. Geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel schließen beliebige der im Stand der Technik als brauchbar als Lösungsmittel zur Polymerisation von Olefinen, Diolefinen und acetylenisch ungesättigten Monomeren bekannten Lösungsmittel ein. Geeignete Lösungsmittel schließen somit geradkettige und verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe wie Isobutan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan, cyclische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan und Methylcycloheptan und aromatische und alkylsubstituierte aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylol ein. Geeignete Lösungsmittel schließen außerdem basische Lösungsmittel ein, die nicht allgemein als Polymerisationslösungsmittel brauchbar sind, wenn konventionelle Polymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ verwendet werden, wie Chlorbenzol, Dichlormethan und Propylchlorid.

[0025] Vorzugsweise umfaßt die mindestens eine zweite Verbindung ein Kation, das in der Lage ist, ein Proton abzugeben.

[0026] Ohne daß sich die Erfinder auf eine spezielle Theorie festlegen wollen, wird angenommen, daß, wenn die beiden zur Herstellung der erfindungsgemäßen verbesserten Katalysatoren verwendeten Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel kombiniert werden, das gesamte Kation oder ein Teil des Kations der zweiten Verbindung (das Proton) mit einem der Substituenten an der metallhaltigen Verbindung (der ersten Komponente) kombiniert. In dem Fall, wenn die erste Komponente eine Formel hat, die der allgemeinen Formel 1 oben entspricht, wird eine neutrale Verbindung freigesetzt, wobei die neutrale Verbindung entweder in Lösung verbleibt oder als Gas freigesetzt wird. In dieser Hinsicht ist zu beachten, daß, wenn das Kation der zweiten Verbindung ein Proton ist und entweder X_1 oder X_2 in der metallhaltigen (ersten) Verbindung ein Hydrid ist, Wasserstoffgas freigesetzt werden kann. In ähnlicher Weise kann, wenn das Kation der zweiten Verbindung ein Proton ist und entweder X_1 oder X_2 ein Methylrest ist, Methan als Gas freigesetzt werden. In den Fällen, wo die erste Komponente eine Formel hat, die denen der allgemeinen Formeln 2, 3 oder 4 entspricht, wird einer der Substituenten an der metallhaltigen (ersten) Komponente protoniert, aber allgemein kein Substituent von dem Metall freigesetzt. Es ist bevorzugt, daß das Verhältnis von metallhaltiger (erster) Komponente zu den Kationen der zweiten Komponente 1:1 oder mehr beträgt. Die konjugierte Base des Kations der zweiten Verbindung, wenn ein solcher Anteil verbleibt, ist eine neutrale Verbindung, die in Lösung verbleibt oder mit dem gebildeten Metallkation komplexiert, obwohl im allgemeinen ein Kation so gewählt wird, daß jegliche Bindung der neutralen konjugierten Base an das Metallkation schwach oder nicht existent ist. Wenn also der sterische Raumbedarf dieser konjugierten Base zunimmt, wird sie einfach in Lösung verbleiben, ohne den aktiven Katalysator zu stören. Wenn beispielsweise das Kation der zweiten Verbindung ein Ammoniumion ist, wird dieses Ion ein Wasserstoffatom freisetzen, das dann wie in dem Fall reagiert, wenn das Wasserstoffatom das Kation ist, um gasförmigem Wasserstoff, Methan oder dergleichen zu bilden, und die konjugierte Base des Kations ist Ammoniak. In ähnlicher Weise wird das Wasserstoffatom, wenn das Kation der zweiten Verbindung ein kohlenwasserstoffsubstituiertes Ammoniumion ist, das mindestens ein Wasserstoffatom enthält, aufgegeben, um in der gleichen Weise zu reagieren, als wenn Wasserstoff das Kation ist, und die konjugierte Base des Kations ist ein Amin. Wenn außerdem das Kation der zweiten Verbindung ein kohlenwasserstoffsubstituiertes Phosphoniumion ist, das mindestens ein Proton enthält, ist die konjugierte Base des Kations ein Phosphin.

[0027] Ohne sich auf eine spezielle Theorie festlegen zu wollen, wird auch angenommen, daß, wenn die metallhaltige (erste) Komponente (ein Ligand) mit der zweiten Komponente reagiert hat, das ursprünglich in der zur Katalysatorherstellung verwendeten zweiten Verbindung enthaltende, verträgliche, nicht-koordinierende Anion mit dem Metallkation, das formal eine Koordinationszahl von 3 und eine Wertigkeit von +4 hat, oder einem Zersetzungsprodukt desselben kombiniert und dieses stabilisiert. Das Kation und das Anion bleiben so

kombiniert, bis der Katalysator mit einem oder mehreren Olefinen, Diolefinen und/oder acetylenisch ungesättigten Monomeren entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Monomeren kontaktiert wird. Wie oben gezeigt, muß das in der zweiten Verbindung enthaltene Anion ausreichend labil sein, um eine rasche Verdrängung durch ein Olefin, Diolefin oder ein acetylenisch ungesättigtes Monomer zu gestatten, um die Polymerisation zu erleichtern.

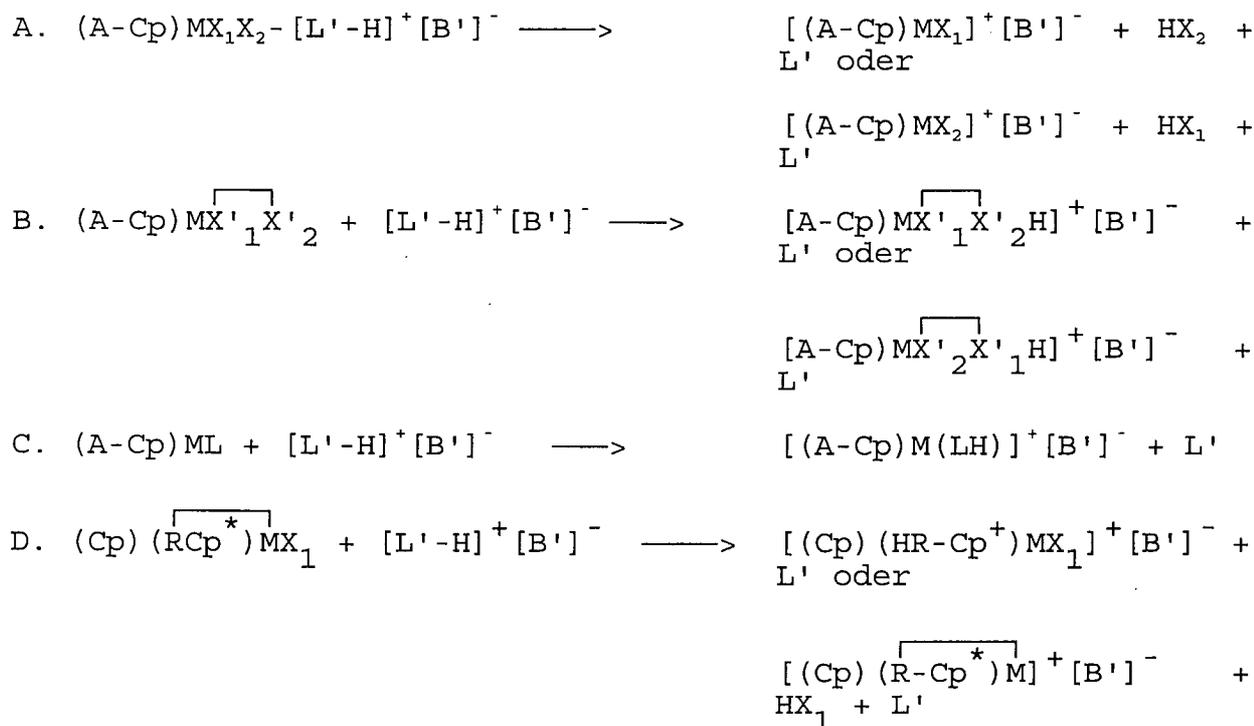
[0028] Wie oben gezeigt kombinieren die meisten oben angegebenen ersten Verbindungen mit den meisten oben angegebenen zweiten Verbindungen, um einen aktiven Katalysator zu produzieren, insbesondere einen aktiven Polymerisationskatalysator. Die eigentlich aktive Katalysatorspezies ist allerdings nicht immer ausreichend stabil, um ihre Abtrennung und nachfolgende Identifizierung zu gestatten. Außerdem und obwohl viele der anfänglichen Metallkationen relativ stabil sind, ist es offensichtlich geworden, daß das anfänglich gebildete Metallkation sich zersetzen kann, um entweder eine aktive Polymerisationskatalysatorspezies oder eine katalytisch inaktive Spezies zu bilden. Die meisten Zersetzungsprodukte sind allerdings katalytisch inaktiv. Ohne daß sich die Erfinder auf eine spezielle Theorie festlegen wollen, wird angenommen, daß die aktive Katalysatorspezies, die nicht isoliert worden ist, einschließlich aktiver Zersetzungsprodukte, vom gleichen Typ ist wie solche, die isoliert und vollständig charakterisiert wurden, oder mindestens die wesentliche Struktur beibehält, die zur Funktion als Katalysator erforderlich ist, wie eine reaktive Metall-Kohlenstoff-Bindung.

[0029] Ohne sich auf eine spezielle Theorie festlegen zu wollen und wie oben angezeigt wird auch angenommen, daß das Ausmaß und die Beschaffenheit der Substitution am Cyclopentadienylring die Größe des stabilisierenden Anions vorschreibt, die notwendig ist, um einen besonders aktiven Olefinpolymerisationskatalysator zu erzeugen. In dieser Hinsicht wird angenommen, daß, wenn die Anzahl der Substituenten an dem Cyclopentadienylrest in dem Metallocen kation von 5 auf 0 verringert wird, ein gegebenes Anion zunehmend weniger labil werden wird. Daher wird vorgeschlagen, daß, wenn die Anzahl der Substituenten an dem Cyclopentadienylrest in dem Metallocen kation von 5 auf 0 reduziert wird, größere oder weniger reaktive Anionen verwendet werden sollen, um die Labilität sicherzustellen und die Erzeugung einer besonders aktiven Katalysatorspezies zu ermöglichen.

[0030] In Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden sind stabile, isolierbare, charakterisierbare Olefinpolymerisationskatalysatoren hergestellt worden, wenn Bis(permethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl mit Tri(n-butyl)ammonium-7,8-dicarbaundecaborat(12) oder 7,8-Dicarbaundecaboran(13) kombiniert und umgesetzt wird. Ein stabiler, isolierbarer Olefinpolymerisationskatalysator ist auch hergestellt worden, wenn Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl mit 7,8-Dicarbaundecaboran(13) kombiniert worden ist. In jedem dieser Fälle wurde der stabile Polymerisationskatalysator hergestellt, indem die Reaktanten bei einer Temperatur im Bereich von -100°C bis 300°C zu einem geeigneten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel gegeben wurden.

[0031] Hierauf und auf anderen Informationen, die den Erfindern zugänglich waren, basierend scheint klar, daß isolierbare und charakterisierbare Polymerisationskatalysatoren auch hergestellt werden können, wenn eine Bis(perkohlenwasserstoffsubstituierte Cyclopentadienyl)metallverbindung mit einer beliebigen oder mehreren der zweiten Verbindungen kombiniert werden, die oben angegeben sind. Es werden auch aktive, aber nicht isolierte Polymerisationskatalysatoren hergestellt, wenn Bis(cyclopentadienyl)zirconiumverbindungen, die weniger als fünf Kohlenwasserstoffsubstituenten an jedem Cyclopentadienylrest enthalten, mit einer geeigneten zweiten Verbindung innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung umgesetzt werden, die ein Kation, das zum Abgeben eines Protons in der Lage ist, und ein Anion enthält, das in der Lage ist, das Metallocen kation zu stabilisieren, und ausreichend labil ist, um von einem Olefin, einem Diolefin oder einem acetylenisch ungesättigten Monomer während der Polymerisation verdrängt zu werden, insbesondere jene zweiten Verbindungen mit den größeren Anionen.

[0032] Die auftretenden chemischen Reaktionen können durch Bezugnahme auf die allgemeinen Formeln wie hier beschrieben wie folgt wiedergegeben werden:



[0033] In den vorhergehenden Reaktionsgleichungen entsprechen die Buchstaben A bis D den Zahlen 1 bis 4, die jeweils in Kombination mit den allgemeinen Gleichungen für brauchbare Metallocenverbindungen beschrieben sind. B' gibt ein verträgliches Ion wieder, das den allgemeinen Formeln entspricht, die in den obigen Formeln 5 und 6 beschrieben sind. Die Umsetzung von jeder der vier Klassen von Metallocenen mit N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) ist durch Lösungs-¹H-NMR- oder ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht worden. In jedem Fall wurden Produkte gefunden, die den oben beschriebenen entsprechen.

[0034] Im allgemeinen können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten stabilen isolierbaren Katalysatoren von dem Lösungsmittel getrennt werden und zur nachfolgenden Verwendung abgetrennt werden. Die nicht isolierten Katalysatoren werden allerdings im allgemeinen in Lösung gehalten, bis sie schließlich zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Alternativ kann jeder der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren zur nachfolgenden Verwendung in Lösung gehalten werden oder direkt nach der Herstellung als Polymerisationskatalysator verwendet werden.

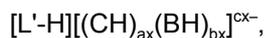
[0035] Bei dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren scheint das Molekulargewicht eine Funktion von sowohl der Katalysatorkonzentration als auch der Polymerisationstemperatur und des Polymerisationsdruckes zu sein. Im allgemeinen enthalten die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellten Polymere endständige Ungesättigkeit, wenn sie in einer Atmosphäre hergestellt werden, die frei von Wasserstoff oder anderen Kettenbeendigungsmitteln ist.

[0036] Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellten Polymerprodukte sind natürlich frei von bestimmten Spurenmetallen, die sich allgemein in Polymeren finden, die mit Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ hergestellt sind, wie Aluminium, Magnesium oder Chlorid. Die mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polymerprodukte sollten daher einen breiteren Anwendungsbereich haben als mit konventionelleren Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ, die ein Metallalkyl wie ein Aluminiumalkyl umfassen, hergestellte Polymere.

Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

[0037] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymerisationskatalysator hergestellt, indem eine Bis(cyclopentadienyl)verbindung eines der Gruppe-IV-B-Metalle, am meisten bevorzugt eine Bis(cyclopentadienyl)zirconium- oder Bis(cyclopentadienyl)hafniumverbindung, die zwei unabhängig substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylreste und zwei niedrigere Alkylsubstituenten oder zwei Hydridreste enthält, mit einem der folgenden kombiniert wird:

- (1) einem Salz eines Boran- oder Carborananions mit der allgemeinen Formel

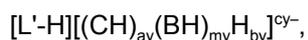


7.

wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituierter, gegebenenfalls dreifach substituierter Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind, ein Phosphonium- oder substituierter Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind; B, C und H Bor, Kohlenstoff beziehungsweise Wasserstoff sind; ax entweder 0 oder 1 ist; cx entweder 1 oder 2 ist; ax + cx = 2 ist; und bx eine ganze Zahl im Bereich von 10 bis 12 ist.

Vorzugsweise ist das stabilisierende Anion abgeleitet von einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis[tri(n-butyl)ammonium]dodecaborat und Tri(n-butyl)ammonium-1-carbaundeca- oder -1-carbadodecaborat und das erste Kation stammt aus der Gruppe bestehend aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Pentamethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl.

(2) einem trisubstituierten Ammoniumsalz eines Boran- oder Carborananions oder einer neutralen Boran- oder Carboranverbindung mit der allgemeinen Formel

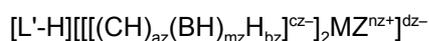


8.

in der L'-H wie oben definiert ist; B, C und H Bor, Kohlenstoff beziehungsweise Wasserstoff sind; ay eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; by eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; cy eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; ay + by + cy = 4 sind und my eine ganze Zahl von 9 bis 18 ist.

Vorzugsweise leitet sich das stabilisierende Anion von einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tri(n-butyl)ammonium-7,8-dicarbaundecaborat und Tri(n-butyl)ammoniumtridecahydrido-7-carbaundecaborat ab, wobei in diesem Fall das Kation vorzugsweise von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl abgeleitet ist und/oder L'-H H⁺ ist, vorzugsweise 7,8-Dicarbaundecaboran(13) oder Octadecaboran(22), wobei in diesem Fall das Kation gegebenenfalls aus der Gruppe bestehend aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl stammt.

(3) einem Salz eines Metallaboran- oder Metallacarborananions, das der allgemeinen Formel



9.

entspricht, wobei L'-H wie oben ist; B, C, H und MZ Bor, Kohlenstoff, Wasserstoff beziehungsweise ein Übergangsmetall sind; az eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; bz eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; cz entweder 2 oder 3 ist; mz eine ganze Zahl von 9 bis 11 ist; az + bz + cz = 4 sind und nz und dz 2 & 2 beziehungsweise 3 & 1 sind.

Vorzugsweise ist das stabilisierende Anion abgeleitet von N,N-Dimethylaniliniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) und/oder das Kation ist abgeleitet aus der Gruppe bestehend aus 1-Bis(cyclopentadienyl)titana-3-dimethylsilacyclobutan, 1-Bis(cyclopentadienyl)zircona-3-dimethylsilacyclobutan und 1-Bis(cyclopentadienyl)hafna-3-dimethylsilacyclobutan, Bis(cyclopentadienyl)zirconium(2,3-dimethyl-1,3-butadien) und Bis(cyclopentadienyl)hafnium(2,3-dimethyl-1,3-butadien), (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethyl)zirconiumphenyl und (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethyl)hafniumbenzyl; oder das Kation ist abgeleitet von der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylanilinium-bis(7,8-dicarbaundecaborato)nickelat(III) und N,N-Dimethylanilinium-bis(7,8-dicarbaundecaborato)ferrat(III), wobei in diesem Fall das Kation vorzugsweise abgeleitet ist von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl.

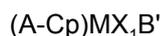
[0038] Jede der drei Substitutionen in dem Ammoniumkation ist der gleiche oder ein anderer niedrigerer Alkyl- oder Arylrest. Mit niedrigerem Alkyl ist ein Alkylrest gemeint, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der ein durch Formel 7 wiedergegebenes Anion verwendet wird, wird Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl mit Tri(n-butyl)ammonium-1-carbaundecaborat kombiniert, um einen am meisten bevorzugten Katalysator herzustellen. Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der ein durch Formel 8 wiedergegebenes Anion verwendet wird, wird Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl mit 7,8-Dicarbaundecaboran(13) kombiniert, um einen am meisten bevorzugten Katalysator herzustellen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der ein durch Formel 9 wiedergegebenes Anion verwendet wird, wird Bis(cyclopentadienyl)zirconium- oder -hafniumdimethyl mit N,N-Dimethylanilinium-bis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) kombiniert, um einen am meisten bevorzugten Katalysator herzustellen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die beiden zur Herstellung des Katalysators verwendeten Komponenten bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C kombiniert. Die

Komponenten werden vorzugsweise in einem aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel kombiniert, am meisten bevorzugt Toluol. Nominelle Verweilzeiten im Bereich von 10 Sekunden bis 60 Minuten sind ausreichend, um sowohl die bevorzugten als auch die am meisten bevorzugten Katalysatoren der Erfindung herzustellen. Die Erfindung liefert auch ein Verfahren zum Polymerisieren eines α -Olefins, eines Diolefins und/oder einer acetylenisch ungesättigten Verbindung mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Monomeren, bei dem

- (a) bei einer Temperatur im Bereich von -100°C bis 300°C und bei einem Druck im Bereich von 0 bis 3500 bar (45 000 psig) ein Olefin, Diolefin und/oder ein acetylenisch ungesättigtes Monomer entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Monomeren in einem geeigneten Träger, Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel mit einem Katalysator oder einer Materialzusammensetzung gemäß der Erfindung kontaktiert wird, und
- (b) das Kontaktieren von Stufe (a) für einen ausreichenden Zeitraum fortgesetzt wird, um mindestens einen Teil des Olefins zu polymerisieren; und
- (c) ein Polymerprodukt gewonnen wird.

[0039] Gemäß einer bevorzugten und am meisten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator unmittelbar nach der Bildung verwendet, um ein oder mehrere niedrigere α -Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen, am meisten bevorzugt Ethylen, bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C und einem Druck im Bereich von 1,03 bis 35,5 bar (15 bis 500 psig) zu polymerisieren. Die Monomere werden während einer nominellen Verweilzeit im Bereich von 1 bis 60 Minuten auf Polymerisationsbedingungen gehalten und der Katalysator wird in einer Konzentration im Bereich von 10^{-5} bis etwa 10^{-1} Mol pro Liter Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet.

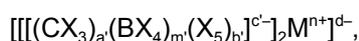
[0040] Gemäß einem allgemeinen Aspekt liefert die Erfindung auch eine Materialzusammensetzung, die Verbindungen enthält, die durch die folgende allgemeine Formel



wiedergegeben werden, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und Hafnium (Hf) ist; (A-Cp) entweder (Cp)(Cp*) oder Cp-A'-Cp* ist, und Cp und Cp* die gleichen oder unterschiedliche, substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylreste sind; A' eine kovalente Brückengruppe ist, die ein Gruppe IVA-Element enthält; X_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Kohlenwasserstoffresten, Organometalloidresten; und B' ein verträgliches, nicht-koordinierendes Anion ist, welches durch eine der folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben werden kann:



wobei B und C Bor beziehungsweise Kohlenstoff sind; X, X' und X'' Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a und b ganze Zahlen ≥ 0 sind; c eine ganze Zahl ≥ 1 ist; $a + b + c =$ eine geradzahlige ganze Zahl von 2 bis 8 ist; und m eine ganze Zahl im Bereich von 5 bis 22 ist; und



wobei B, C und M Bor, Kohlenstoff beziehungsweise ein Übergangsmetall sind; X_3 , X_4 und X_5 Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a' und b' die gleiche oder eine unterschiedliche ganze Zahl ≥ 0 sind; c' eine ganze Zahl ≥ 2 ist; $a' + b' + c' =$ eine geradzahlige ganze Zahl von 4 bis 8 ist; m' eine ganze Zahl von 6 bis 12 ist; n eine ganze Zahl ist, so daß $2c' - n = d$ ist; und d eine ganze Zahl ≥ 1 ist.

[0041] Vorzugsweise ist dann (A-Cp) Bis(peralkylsubstituiertes Cyclopentadienyl); X ist eine Alkylgruppe; B' ist (Dodecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato) und M ist Zirkonium, und die Alkylgruppen in den peralkylsubstituierten Cyclopentadienylresten sind jeweils unabhängig C_1 - bis C_{20} -Alkylreste und die Alkylgruppe ist ein C_1 - bis C_{20} -Alkylrest, wobei die Peralkylsubstitution vorzugsweise Pentamethyl oder Ethyltetramethyl ist und der Alkylrest vorzugsweise ein Methylrest ist.

[0042] Es wird allerdings anerkannt, daß die Beispiele nur zu Illustrationszwecken gegeben werden und nicht als die Erfindung einschränkend angesehen werden sollen. In den Beispielen, in denen ein aktiver Katalysator isoliert und identifiziert wurde, erfolgte die Analyse durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie im festen Zustand und ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung.

Beispiel 1

[0043] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Olefinpolymerisationskatalysator hergestellt und isoliert, indem 1,0 g Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl in 50 ml Toluol kombiniert wurden und dann 0,82 g Tri(n-butyl)ammonium-7,8-dicarbaundecaborat(12) zugegeben wurden. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt, das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingedampft und Pentan wurde am Eintrübungspunkt zugesetzt. Nach Abkühlen auf -20°C über Nacht wurde ein gelber Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an aktivem Katalysator betrug 0,75 g. Ein Teil dieses Produktes wurde analysiert und als Bis(pentamethylcyclopentadienyl)methyl(dodecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)zirconium identifiziert.

Beispiel 2

[0044] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Olefinpolymerisationskatalysator hergestellt, indem 1,2 g Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl in 100 ml Pentan aufgelöst wurden und dann tropfenweise 5 ml einer Toluollösung zugefügt wurden, die 0,38 g 7,8-Dicarbaundecaboran(13) enthielt. Ein leuchtendgelber Feststoff fiel aus der Lösung aus. Nach 30 Minuten wurde der Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Produkt betrug 0,95 g. Ein Teil dieses Produkts wurde analysiert und als Bis(pentamethylcyclopentadienyl)methyl(dodecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)zirconium identifiziert, der gleiche aktive Katalysator, der auch in Beispiel 1 hergestellt worden war.

Beispiel 3

[0045] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Olefinpolymerisationskatalysator hergestellt, indem 0,425 g Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl in 60 ml Pentan aufgelöst wurden und tropfenweise 5 ml einer Toluollösung zugegeben wurden, die 0,125 g 7,8-Dicarbaundecaboran(13) enthielt. Ein leuchtend gelber Feststoff fiel aus der Lösung aus. Nach 15 Minuten wurde der Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Produkt betrug 0,502 g. Ein Teil des Produkts wurde analysiert und als Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)methyl(dodecahydrido-7,8-dicarbaundecaborato)zirconium identifiziert.

Beispiel 4

[0046] In diesem Beispiel wurde Ethylen unter Verwendung eines Teils des in Beispiel 2 hergestellten Katalysators polymerisiert, indem 50 mg des Katalysators in 100 ml Toluol aufgelöst wurden und die Katalysatorlösung unter einer Stickstoffatmosphäre in einen gerührten 1 L Autoklaven aus Stahl überführt wurde, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war. Der Autoklav wurde mit 20,67 bar (300 psig) Ethylen unter Druck gesetzt und bei 60°C gerührt. Nach 30 Minuten wurden die Gase aus dem Reaktor abgelassen und der Reaktor geöffnet. Die Ausbeute an gebildetem linearem Polyethylen betrug 22,95 g.

Beispiel 5

[0047] In diesem Beispiel wurde Ethylen mit dem in Beispiel 3 hergestellten Katalysator polymerisiert, indem 50 mg des Katalysators in 100 ml Toluol aufgelöst wurden und die Katalysatorlösung unter einer Stickstoffatmosphäre in einen gerührten 1 L Autoklaven aus Stahl überführt wurde, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war. Der Autoklav wurde mit 27,56 bar (400 psig) Ethylen unter Druck gesetzt und bei 40°C gerührt. Nach einer Stunde wurden die Gase aus dem Reaktor abgelassen und der Reaktor geöffnet. Die Ausbeute an gebildetem linearem Polyethylen betrug 74,6 g.

Beispiel 6

[0048] In diesem Beispiel wurde Ethylen wiederum mit einem Teil des in Beispiel 2 hergestellten Katalysators polymerisiert, indem 75 mg des Katalysators in 100 ml Chlorbenzol aufgelöst wurden und unter einer Stickstoffatmosphäre in einen gerührten 1 L Autoklaven aus Stahl überführt wurden, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war. Der Autoklav wurde mit 10,34 bar (150 psig) Ethylen unter Druck gesetzt und bei 40°C gerührt. Nach 20 Minuten wurden die Gase aus dem Reaktor abgelassen und der Reaktor geöffnet. Die Ausbeute an gebildetem linearem Polyethylen betrug 3,3 g.

Beispiel 7

[0049] In diesem Beispiel wurde Ethylen mit einem aktiven Katalysator polymerisiert, der in situ durch Auflö-

sen von 80 mg Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 35 mg 1,2-Dicarbaundecaboran(13) in 20 ml Dichlormethan gebildet wurde. Ethylen wurde dann eine Minute lang bei atmosphärischen Bedingungen durch die Lösung geblasen und die Aufschlammung wurde dann in einen Überschuß Ethanol gegossen. Das gebildete Polyethylen wurde abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Polyethylen betrug 1,6 g.

Beispiel 8

[0050] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl (46 mg) mit Octadecaboran(22) (20 mg) in Toluol (5 ml) umgesetzt wurde. Es trat eine erhebliche Gasentwicklung auf. Als eine Minute lang Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde die Lösung warm. Die Ampulle wurde geöffnet und Aceton zugegeben, um das Polymer auszufällen, welches abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 0,32 g.

Beispiel 9

[0051] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl (40 mg) mit Tri(n-butyl)ammoniumtridecahydrido-7-carbaundecaborat (30 mg) in Toluol (50 ml) in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurde. Die Lösung verfärbte sich von farblos nach orange-gelb. Als eine Minute lang Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde die Lösung warm und Polymer fiel aus der Lösung aus.

Beispiel 10

[0052] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator in einem NMR-Röhrchen hergestellt, indem 50 mg Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 40 mg Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat in 1 ml Hexadeuterobenzol kombiniert wurden und die Lösung in das NMR-Röhrchen gegeben wurde. Das Verschwinden des Ausgangsmaterials wurde dann durch ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet und als das Ausgangsmaterial verschwunden war, wurde Ethylen in das NMR-Röhrchen injiziert. Aus der Lösung fiel festes Polymer aus.

Beispiel 11

[0053] In diesem Beispiel wurde wieder ein aktiver Katalysator in einem NMR-Röhrchen hergestellt, indem 100 mg Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl und 60 mg Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat in 1 ml Hexadeuterobenzol aufgelöst wurden und dann die Lösung in das NMR-Röhrchen gegeben wurde. Das Verschwinden des Ausgangsmaterials wurde im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. Als die gesamte Ausgangszirconiumverbindung verschwunden war, wurde Ethylen in das Röhrchen injiziert und festes Polymer fiel aus der Lösung aus.

Beispiel 12

[0054] In diesem Beispiel wurde wiederum ein aktiver Katalysator in einem NMR-Röhrchen gebildet, indem 100 mg (Pentamethylcyclopentadienyl)[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl und 70 mg Tri(n-butyl)ammonium-1-carbadodecaborat in 1 ml Hexadeuterobenzol gelöst wurden und dann die Lösung in das NMR-Röhrchen gegeben wurde. Das Verschwinden des Ausgangsmaterials wurde im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt und als alle Ausgangszirconiumverbindung verschwunden war, wurde Ethylen in das Röhrchen injiziert. Aus der Lösung fiel dann festes Ethylenpolymer aus.

Beispiel 13

[0055] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem 80 mg Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 50 mg Bis[tri(n-butyl)ammonium]dodecaborat in 7 ml Toluol in einer serumverschlossenen Ampulle suspendiert wurden. Beim Mischen verfärbte sich die Suspension von farblos nach gelbgrün. Als 30 Sekunden Ethylen durch die Lösung geblasen wurde, verursachte dies die Bildung eines weißen Polymers und die Lösung wurde warm. Die Ampulle wurde geöffnet und das Polymer mit Ethanol ausgefällt. Die Ausbeute an Polyethylen betrug 0,13 g.

Beispiel 14

[0056] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl (45 mg) mit Tri(n-butyl)ammoniumundecahydrido-1-carbaundecaborat (30 mg) in Toluol (5 ml) in einer serumverschlossenen Ampulle umgesetzt wurden. Die Lösung verfärbte sich von farblos nach gelb. Als 30 Sekunden lang Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde die Lösung warm und Polymer fiel aus.

Beispiel 15

[0057] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem 80 mg Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 90 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 5 ml Toluol in einer serumverschlossenen Ampulle suspendiert wurden. Die gelbe Lösung wurde unter Gasentwicklung orangeviolett. Als 30 Sekunden lang Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde die Lösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung tiefviolett und wurde viskos. Die Ampulle wurde geöffnet und der Feststoff mit Ethanol ausgefällt. Er wurde mit 10% wäßriger Natriumhydroxidlösung, Ethanol, Aceton und Hexan gewaschen. Die Ausbeute an Polyethylen betrug 0,41 g.

Beispiel 16

[0058] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl (40 mg) mit N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)ferrat(III) (45 mg) in Toluol (10 ml) in einer serumverschlossenen Ampulle umgesetzt wurde. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde die Mischung warm und es bildete sich Polymer. Die Ampulle wurde geöffnet und der Inhalt mit Aceton verdünnt, dann filtriert und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 0,33 g.

Beispiel 17

[0059] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl (40 mg) mit Tri(n-butyl)ammoniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)nickelat(III) (45 mg) in Toluol (30 mg) in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Ethylen wurde eine Minute lang durch die Lösung geleitet. Die Lösung wurde warm, als Polymer aus der Lösung ausfiel. Der Kolben wurde geöffnet und der Inhalt mit Aceton verdünnt. Das feste Polymer wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 0,48 g.

Beispiel 18

[0060] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem 100 mg Bis(methylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid und 180 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 100 ml Toluol in einem 250 ml Rundkolben, der mit einem Gummiseptum verschlossen war, suspendiert wurden. Ethylen wurde 10 Minuten lang durch die Lösung geblasen. Der Kolben wurde geöffnet, der Inhalt in Hexan gegossen, abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an Polymer betrug 2,98 g.

Beispiel 19

[0061] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem 105 mg Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl und 90 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 50 ml Toluol in einem 100 ml Rundkolben, der mit einem Gummiseptum verschlossen war, suspendiert wurden. Ethylen wurde 10 Minuten lang durch die Lösung geblasen. Der Kolben wurde geöffnet, der Inhalt in Ethanol gegossen und eingedampft. Die Ausbeute an Polymer betrug 2,7 g.

Beispiel 20

[0062] In diesem Beispiel wurde ein aktiver Katalysator hergestellt, indem 50 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 90 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 50 ml Toluol in einem 100 ml Rundkolben gerührt wurden, der mit einem Gummiseptum verschlossen war. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, wurde eine Minute lang keine sichtbare Reaktion beobachtet, danach war eine deutliche Trübung zu sehen. Nach 10 Minuten wurde der Kolben geöffnet, der Inhalt mit Ethanol verdünnt und verdampft. Die Ausbeute an Polymer betrug 1,9 g.

Beispiel 21

[0063] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 69 mg Bis(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl mit 90 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 50 ml Toluol in einem septumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, trat nach 30 Sekunden eine deutliche Trübung auf, als die Lösung warm wurde. Nach 10 Minuten wurde die Lösung in Aceton gegossen und das Polymer abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an linearem Polyethylen betrug 2,2 g.

Beispiel 22

[0064] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 50 mg Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)hafniumdimethyl mit 45 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 5 ml Toluol in einer serumverschlossenen Ampulle umgesetzt wurden. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, bildete sich Polymer, als die Mischung warm wurde. Nach einer Minute wurde die Ampulle geöffnet und der Inhalt mit Aceton verdünnt und abfiltriert. Die Ausbeute an linearem Polyethylen betrug 0,35 g.

Beispiel 23

[0065] In diesem Beispiel wurden Ethylen und 1-Buten in Toluol als Verdünnungsmittel copolymerisiert, indem unter einer Stickstoffatmosphäre zu einem 1 L Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war und 400 ml trockenes, sauerstofffreies Toluol enthielt, 35 ml einer Toluollösung gegeben wurden, die einen Katalysator enthielt, welcher in situ aus 50 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und 45 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) hergestellt worden war. Dem Autoklaven wurden 200 ml 1-Buten zugegeben und er wurde weiter mit 8,27 bar (120 psig) Ethylen unter Druck gesetzt. Der Autoklav wurde 30 Minuten bei 50°C gerührt, dann abgekühlt und die Gase abgelassen. Der Inhalt wurde im Luftstrom getrocknet. Das Gewicht des isolierten Polymers betrug 44,7 g. Der Schmelzpunkt des Polymers betrug 117°C und die Analyse mittels Infrarotspektroskopie zeigte, daß es etwa 17 Ethylverzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome aufwies.

Beispiel 24

[0066] In diesem Beispiel wurden Ethylen und 1-Buten in Toluol als Verdünnungsmittel copolymerisiert, indem einem 1 L Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war und 400 ml trockenes, sauerstofffreies Toluol enthielt, unter einer Stickstoffatmosphäre 50 ml einer Katalysatorlösung in Toluol zugesetzt wurden, die 70 mg Bis(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl und 45 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) enthielt. Dem Autoklaven wurden 200 ml 1-Buten zugesetzt und er wurde weiter mit 8,27 bar (120 psig) Ethylen unter Druck gesetzt. Der Autoklav wurde bei 50°C 20 Minuten lang gerührt, dann abgekühlt und die Gase abgelassen. Der Inhalt wurde unter einem Luftstrom getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 75,1 g. Der Schmelzpunkt des Polymers betrug 109°C und die Analyse durch Infrarotspektroskopie zeigte, daß es etwa 29 Ethylverzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome aufwies.

Beispiel 25

[0067] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 66 mg 1-Bis(cyclopentadienyl)titana-3-dimethylsilacyclobutan und 88 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 25 ml Toluol in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Die Lösung wurde dunkel, als Ethylen hindurchgeleitet wurde. Nach 10 Minuten wurde der Kolben geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit Ethanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polyethylen betrug 0,09 g.

Beispiel 26

[0068] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 61 mg 1-Bis(cyclopentadienyl)zircona-3-dimethylsilacyclobutan und 87 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)cobaltat(III) in 20 ml Toluol in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, fiel Polymer aus, als die Lösung warm wurde. Nach 10 Minuten wurde die Ampulle geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 1,41 g.

Beispiel 27

[0069] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 82 mg 1-Bis(cyclopentadienyl)hafna-3-dimethylsilacyclobutan und 88 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 20 ml Toluol in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Als Ethylen hindurchgeleitet wurde, fiel Polymer aus, als die Lösung warm wurde. Nach 5 Minuten wurde der Kolben geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polyethylen betrug 1,54 g.

Beispiel 28

[0070] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 67 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconium(2,3-dimethyl-1,3-butadien) und 88 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)cobaltat(III) in 50 ml Toluol in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Ethylen wurde durch die Lösung geleitet und die Lösung wurde allmählich warm. Nach 15 Minuten wurde die Flasche geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer betrug 1,67 g.

Beispiel 29

[0071] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 40 mg Bis(cyclopentadienyl)hafnium(2,3-dimethyl-1,3-butadien) mit 43 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 50 ml Toluol in einer serumverschlossenen Flasche umgesetzt wurden. Ethylen wurde durch die Lösung geleitet, die innerhalb von 30 Sekunden trübe wurde. Nach 20 Minuten wurde die Flasche geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Das feste Polymer wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polyethylen betrug 0,43 g.

Beispiel 30

[0072] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 55 mg (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethyl-eta¹-methylen-eta⁵-cyclopentadienyl)zirconiumphenyl und 45 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 20 ml Toluol in einem serumverschlossenen Rundkolben umgesetzt wurden. Als Ethylen durch die Lösung geleitet wurde, bildete sich fast sofort Polymer und es wurde viel Wärme abgegeben. Nach 5 Minuten wurde der Kolben geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polyethylen betrug 0,55 g.

Beispiel 31

[0073] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 80 mg (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethyl)hafniumbenzyl und 60 mg N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 50 ml Toluol in einer serumverschlossenen Flasche umgesetzt wurden. Ethylen wurde 10 Minuten lang durch die Lösung geleitet. Polymer fiel aus, als die Lösung warm wurde. Die Flasche wurde geöffnet und der Inhalt mit Ethanol verdünnt. Das feste Polymer wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polyethylen betrug 0,92 g.

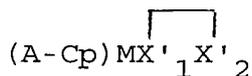
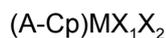
Beispiel 32

[0074] In diesem Beispiel wurde Ethylen polymerisiert, indem 0,42 g Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)hafni-umdimethyl mit 0,08 g N,N-Dimethylaniliniumbis(7,8-dicarbaundecaborato)kobaltat(III) in 10 ml Toluol umgesetzt wurden. Ein Teil dieser Lösung (0,4 ml) wurde unter Druck von 3000 bar Isopar in einen Autoklaven injiziert, der mit Ethylen auf 1500 bar unter Druck gesetzt wurde und auf 160°C erhitzt wurde. Nach 5 Sekunden wurde der Inhalt des Autoklaven entnommen. Es wurden 2,1 g lineares Polyethylen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 144 000 und einer Molekulargewichtsverteilung von 2,9 isoliert.

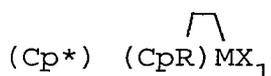
[0075] Obwohl die vorliegende Erfindung in bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben und illustriert worden ist, wird von durchschnittlichen Fachleuten anerkannt, daß dieselbe zu Variationen führt, die hier nicht notwendigerweise illustriert sind.

Patentansprüche

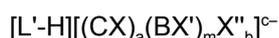
1. Ionischer Polymerisationskatalysator für die Olefinpolymerisation, der ein Kation, das formal eine Koordinationszahl von 3 und eine Wertigkeit von +4 hat, einer Bis(cyclopentadienyl)verbindung eines Metalls aus der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente oder ein katalytisch aktives Zersetzungsprodukt derselben und ein mehrere Boratome umfassendes stabilisierendes Anion enthält, das keinen anionischen Substituenten oder Fragment desselben unter Bildung eines neutralen, vierfach koordinierten Metallocens und eines neutralen Bor-Nebenprodukts auf das Kation überträgt und ausreichend labil ist, um während der Polymerisation die Verdrängung durch ein Olefin und/oder Diolefin und/oder ungesättigtes Monomer zuzulassen, wobei der ionische Katalysator erhältlich ist, indem mindestens zwei Komponenten kombiniert werden, wobei die erste davon eine Verbindung gemäß den folgenden allgemeinen Formeln ist:



und/oder



wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und Hafnium (Hf) ist; (A-Cp) entweder (Cp)(Cp*) oder Cp-A'-Cp* ist, und Cp und Cp* die gleichen oder verschiedene, substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylreste, gegebenenfalls zwei unabhängig substituierte oder unsubstituierte Reste sind; A' eine kovalente Brückengruppe ist, die ein Gruppe IVA-Element enthält; L ein Olefin-, Diolefin- oder Arinligand ist; X₁ und X₂ unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Kohlenwasserstoffresten, substituierten Kohlenwasserstoffresten, und sind gegebenenfalls zwei niedere Alkylsubstituenten oder zwei Hydrid- oder Organometalloidreste; X'₁ und X'₂ miteinander verbunden und an das Metallatom gebunden sind, um einen Metallacyclus zu bilden, in dem das Metall, X'₁ und X'₂ einen kohlenwasserstoffcyclischen Ring bilden, der 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und R ein Substituent an einem der Cyclopentadienylreste ist, der auch an das Metallatom gebunden ist, und die zweite der Komponenten eine Verbindung ist, die durch eine der allgemeinen Formeln wiedergegeben wird:



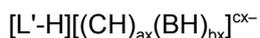
wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituiertes Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind, ein Phosphonium- oder substituiertes Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind; B und C Bor bzw. Kohlenstoff sind, X, X' und X'' Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder substituierten Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a und b ganze Zahlen ≥ 0 sind; c eine ganze Zahl ≥ 1 ist; a + b + c = eine gerade ganze Zahl von 2 bis 8 ist; und m eine ganze Zahl im Bereich von 5 bis 22 ist; und/oder



wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituiertes Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind, ein Phosphonium- oder substituiertes Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind; B, C, M und H Bor, Kohlenstoff, ein Übergangsmetall bzw. Wasserstoff sind, X₃, X₄ und X₅ Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a' und b' die gleiche oder eine unterschiedliche ganze Zahl ≥ 0 sind; c' eine ganze Zahl ≥ 2 ist; a' + b' + c' = eine gerade ganze Zahl von 4 bis 8 ist; m' eine ganze Zahl von 6 bis 12 ist; n eine ganze Zahl ist, so dass 2c' - n = d ist; und d eine ganze Zahl ≥ 1 ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, bei dem das stabilisierende Anion von einer Verbindung abgeleitet ist, die

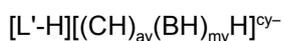
durch die allgemeine Formel



wiedergegeben wird, wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituierter, gegebenenfalls dreifach substituierter Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind, ein Phosphonium- oder substituierter Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt worden sind; B, C und H Bor, Kohlenstoff bzw. Wasserstoff sind; ax entweder 0 oder 1 ist; cx entweder 2 oder 1 ist; ax + cx = 2 ist; und bx eine ganze Zahl im Bereich von 10 bis 12 ist.

3. Katalysator nach Anspruch 2, bei dem das stabilisierende Anion abgeleitet ist von einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis[tri(n-butyl)ammonium]dodecaboranat und Tri(n-butyl)ammonium-1-carbaundeca- oder -1-carbadodecaboranat und das erste Kation abgeleitet ist von der Gruppe bestehend aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, (Pentamethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl.

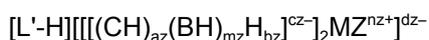
4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das stabilisierende Anion abgeleitet ist von einer Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel



wiedergegeben wird, in der L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituierter Ammoniumrest, der gegebenenfalls dreifach substituiert ist, wobei bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt sind, ein Phosphonium- oder substituierter Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt sind; B, C und H Bor, Kohlenstoff bzw. Wasserstoff sind; ay eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; by eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; cy eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; ay + by + cy = 4 sind und my eine ganze Zahl von 9 bis 18 ist.

5. Katalysator nach Anspruch 4, bei dem das stabilisierende Anion abgeleitet ist von einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tri(n-butyl)ammonium-7,8-dicarbaundecaboranat und Tri(n-butyl)ammoniumtridecahydrido-7-carbaundecaboranat, wobei in diesem Fall das Kation vorzugsweise abgeleitet ist von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, und/oder bei dem L'-H H⁺ ist und das stabilisierende Anion vorzugsweise von 7,8-Dicarbaundecaboran(13) oder Octadecaboran(22) abgeleitet ist, wobei in diesem Fall das Kation gegebenenfalls abgeleitet ist von der Gruppe bestehend aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl und Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl.

6. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das stabilisierende Anion abgeleitet ist von einer Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel

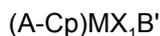


wiedergegeben wird, wobei L'-H entweder H⁺, Ammonium- oder ein substituierter Ammoniumrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt sind, ein Phosphonium- oder substituierter Phosphoniumrest ist, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoff- oder substituierten Kohlenwasserstoffrest ersetzt sind; B, C, H und MZ Bor, Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. ein Übergangsmetall sind; az eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; bz eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; cz entweder 2 oder 3 ist; mz eine ganze Zahl von 9 bis 11 ist; az + bz + cz = 4 sind und nz und dz 2 & 2 bzw. 3 & 1 sind.

7. Katalysator nach Anspruch 6, bei dem das stabilisierende Anion abgeleitet ist von N,N-Dimethylanilinium-bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaboranato)kobaltat(III) und/oder bei dem das Kation abgeleitet ist von der Gruppe bestehend aus 1-Bis(cyclopentadienyl)titana-3-dimethylsilacyclobutan, 1-Bis(cyclopentadienyl)zircona-3-dimethylsilacyclobutan und 1-Bis(cyclopentadienyl)hafna-3-dimethylsilacyclobutan, Bis(cyclopentadienyl)zirconium(2,3-dimethyl-1,3-butadien) und Bis(cyclopentadienyl)hafnium(2,3-dimethyl-1,3-butadien), (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethyl)zirconiumphenyl und (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienylmethyl)hafniumbenzyl; oder das Kation abgeleitet ist von der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylanilinium-bis(7,8-dicarbaundecaboranato)nickelat(III) und N,N-Dimethylanilinium-bis(7,8-dicarbaundecaboranato)ferrat(III), wobei in diesem Fall das Kation vorzugsweise abgeleitet ist von

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl).

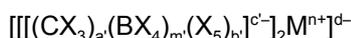
8. Materialzusammensetzung, die Verbindungen enthält, welche durch die folgende allgemeine Formel



wiedergegeben werden, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan (Ti), Zirconium (Zr) und Hafnium (Hf) ist; (A-Cp) entweder (Cp)(Cp*) oder Cp-A'-Cp* ist, und Cp und Cp* die gleichen oder verschiedene, substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylreste sind; A' eine kovalente Brückengruppe ist, die ein Gruppe IVA-Element enthält; X₁ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Kohlenwasserstoffresten, Organometalloidresten; und B' ein verträgliches, nicht-koordinierendes Anion ist, welches durch eine der folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben werden kann:



wobei B und C Bor bzw. Kohlenstoff sind; X, X' und X'' Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a und b ganze Zahlen ≥ 0 sind; c eine ganze Zahl ≥ 1 ist; $a + b + c =$ eine gerade ganze Zahl von 2 bis 8 ist; und m eine ganze Zahl im Bereich von 5 bis 22 ist; und



wobei B, C und M Bor, Kohlenstoff bzw. ein Übergangsmetall sind; X₃, X₄ und X₅ Reste sind, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydridresten, Halogenidresten, Kohlenwasserstoffresten oder Organometalloidresten; a' und b' die gleiche oder eine unterschiedliche ganze Zahl ≥ 0 sind; c' eine ganze Zahl ≥ 2 ist, $a' + b' + c' =$ eine gerade ganze Zahl von 4 bis 8 ist; m' eine ganze Zahl von 6 bis 12 ist; n eine ganze Zahl ist, so dass $2c' - n = d$ ist; und d eine ganze Zahl ≥ 1 ist.

9. Materialzusammensetzung nach Anspruch 8, bei der (A-Cp) ein Bis(peralkylsubstituiertes Cyclopentadienyl) ist; X eine Alkylgruppe ist; B' (Dodecahydrido-7,8-dicarbaundecaboranato) ist und M Zirconium ist und bei der jede der Alkylgruppen in den peralkylsubstituierten Cyclopentadienylresten unabhängig C₁- bis C₂₀-Alkylreste sind und die Alkylgruppe ein C₁- bis C₂₀-Alkylrest ist, wobei die Peralkylsubstitution vorzugsweise Pentamethyl oder Ethyltetramethyl und der Alkylrest vorzugsweise ein Methylrest ist.

10. Verfahren zum Polymerisieren eines α -Olefins, eines Diolefins und/oder einer acetylenisch ungesättigten Verbindung mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Monomeren, bei dem

(a) bei einer Temperatur im Bereich von -100°C bis 300°C und bei einem Druck im Bereich von 0 bis 3500 bar (45 000 psig) ein Olefin, Diolefin und/oder ein acetylenisch ungesättigtes Monomer entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Monomeren in einem geeigneten Träger, Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel mit einem Katalysator oder einer Materialzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, der bzw. die zuvor oder während der Polymerisation in situ hergestellt worden ist, kontaktiert wird,

(b) das Kontaktieren von Stufe (a) für einen ausreichenden Zeitraum fortgesetzt wird, um mindestens einen Teil des Olefins zu polymerisieren.

11. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Olefinpolymerisation, bei dem in einem geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittel mindestens eine erste Verbindung, die aus einer Bis(cyclopentadienyl)metallverbindung eines Metalls der Gruppe IVB des Periodensystems, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirconium und Hafnium, mit mindestens einem Liganden besteht, der in der Lage ist, mit einer Lewis- und Brönstedtsäure zu kombinieren, um dadurch ein Kation zu ergeben, das formal eine Koordinationszahl von 3 und eine Wertigkeit von +4 hat, und mindestens eine zweite Verbindung kombiniert werden, die mit dem Liganden irreversibel reagieren und ein stabilisierendes Anion freisetzen kann, welches raumerfüllend, labil und in der Lage ist, das Kation zu stabilisieren, und eine Mehrzahl von Boratomen umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen