



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **324380**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C07F 19/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

Patentstyret

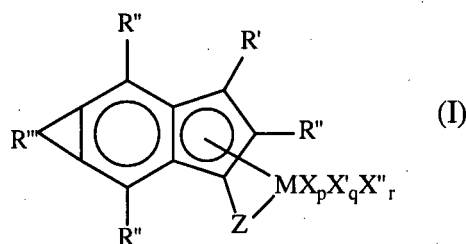
(21)	Søknadsnr	19992993	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.11.21 PCT/US97/21585
(22)	Inng.dag	1999.06.18	(85)	Videreføringsdag	1999.06.18
(24)	Løpedag	1997.11.21	(30)	Prioritet	1996.12.19, US, 34817 1997.10.14, US, 949505
(41)	Alm.tilgj	1999.06.18			
(45)	Meddelt	2007.10.01			
(73)	Innehaver	Dow Global Technologies Inc, Washington Street, 1790 Building, MI48674 MIDLAND, US Brian W S Kolthammer, 109 Rosewood, TX77566 LAKE JACKSON, US Francis J. Timmers, 4605 Lund Drive, Midland, MI 48642, US Peter N Nickias, 2705 Mount Vernon Drive, Midland, MI 48642, US Ravi B. Shankar, Midland, MI, US Jasson T Patton, 1302 Whitehall Street, Midland, MI 48642, US Steven M Ueligger, 2480 Remington, TX77515 ANGLETON, US Mark H. McAdon, Midland, MI, US Daniel D VanderLende, 5003 Kingsland Court, Sugar Land, TX 77479, US			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO			
(54)	Benevnelse	Kondensrt ring-substituert-idenylmetallkomplekser og fremgangsmåte for polymerisering derav			
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen			
(57)	Sammendrag				

Gruppe 4 metall-komplekser med tvungen geometri, omfattende en kondensert ring-indenylderivat-ligand, katalytiske derivater derav, fremgangsmåter for fremstilling av dem samt anvendelse av dem som komponenter i olefinpolymeriseringskatalysatorer er beskrevet.

Foreliggende oppfinnelse angår en klasse av gruppe 4-metallkomplekser og polymeriseringskatalysatorer avledet fra disse, som er spesielt egnet for anvendelse ved en polymeriseringsprosess for fremstilling av homopolymerer og kopolymerer av olefiner eller diolefiner, innbefattende kopolymerer som omfatter to eller flere olefiner eller diolefiner, så som kopolymerer omfattende en monovinylaromatisk monomer og etylen, eller kopolymerer omfattende etylen, propylen og et konjugert dien.

Metallkomplekser med tvungen geometri samt metoder for fremstilling av dem er beskrevet i US-patentsøknad 545 403, inngitt 3. juli 1990 (EP-A-416 815). Denne publikasjon lærer også fremstilling av visse nye kopolymerer av etylen og en hindret-vinyl-monomer, innbefattende monovinylaromatiske monomerer, med pseudo-tilfeldig innlemming av den hindrede vinylmonomer. Ytterligere beskrivelser av katalysator med tvungen geometri kan finnes i US-patentsøknad 547 718, inngitt 3. juli 1990 (EP-A-468 651); US-patentsøknad 702 475, inngitt 20. mai 1991 (EP-A-514 828); US-patentsøknad 876 268, inngitt 1. mai 1992, (EP-A-520 732) og US-patentsøknad 8 003, inngitt 21. januar 1993 (WO93/19104), så vel som US-A-5 055 438, US-A-5 057 475, US-A-5 096 867, US-A-5 064 802, US-A-5 132 380, US-A-5 470 993, WO95-00526 og foreløpig US-patentsøknad 60-005913. Forskjellige substituerte indenylholdige metallkomplekser er beskrevet i US-patentsøknad 592 756, inngitt 26. januar 1996, samt i WO95/14024.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebrakt metallkomplekser svarende til formelen (I):



hvor M er titan, zirkonium eller hafnium i den formelle oksidasjonstilstand 2+, 3+ eller 4+;

R' og R'' uavhengig ved hver forekomst er hydrid, hydrokarbyl, silyl, germyl, halogenid, hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbyl)amino, hydrokarbylenamino, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylenfosfin, hydrokarbylsulfid, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-

substituert hydrokarbyl, silyl-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsiloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilylamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)amino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylenamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)fosfino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylen-fosfin-substituert hydrokarbyl eller hydrokarbylsulfid-substituert hydrokarbyl, idet nevnte R'- eller R''-gruppe har opptil 40 ikkehydrogen-atomer, og eventuelt to eller flere av ovennevnte grupper sammen kan danne et divalent derivat;

R''' er en divalent hydrokarbylen- eller substituert hydrokarbylengruppe som danner et kondensert system med resten av metallkomplekset, idet R''' inneholder fra 1 til 30 ikkehydrogen-atomer;

Z er en divalent del eller en del som omfatter én σ -binding og et nøytralt to-elektron-par som kan danne en koordinert kovalent binding til M, idet Z omfatter bor eller et element i gruppe 14 i det periodiske system, og også omfatter nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen;

X er en monovalent anionisk ligandgruppe med opptil 60 atomer, bortsett fra klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -bindinger;

X' uavhengig ved hver forekomst er en nøytral ligerende forbindelse med opptil 20 atomer;

X'' er en divalent anionisk ligandgruppe med opptil 60 atomer;

p er 0, 1, 2 eller 3;

q er 0, 1 eller 2 og

r er 0 eller 1.

Ovennevnte komplekser kan eksistere som isolerte krystaller eventuelt i ren form eller som en blanding med andre komplekser, i form av et solvatisert addisjonsprodukt, eventuelt i et oppløsningsmiddel, spesielt en organisk væske, samt i form av en dimer eller et chelatert derivat derav, hvor chelateringsmidlet er et organisk materiale så som etylendiamintetraeddiksyre (EDTA).

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det også tilveiebrakt en katalysator for olefinpolymerisering, omfattende:

A. 1) et metallkompleks med formel (I) og

2) en aktiverende kokatalysator,

idet molforholdet mellom 1) og 2) er fra 1:10,000 til 100:1, eller

B. reaksjonsproduktet dannet ved omdannelse av et metallkompleks med formel (I) til en aktiv katalysator ved anvendelse av en aktiveringsteknikk.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det dessuten tilveiebrakt en fremgangsmåte for polymerisering av olefiner, som omfatter at ett eller flere $C_{2-20}\alpha$ -olefiner under polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med en katalysator omfattende:

A. 1) et metallkompleks med formel (I) og

2) en aktiverende kokatalysator,

idet molforholdet mellom 1) og 2) er fra 1:10 000 til 100:1, eller

10 B. reaksjonsproduktet dannet ved omdannelse av et metallkompleks med formel (I) til en aktiv katalysator ved anvendelse av en aktiveringsteknikk.

Anvendelse av foreliggende katalysatorer og fremgangsmåter resulterer i den meget effektive dannelsen av olefinpolymerer med høy molekylvekt over et vidt område av polymeriseringsbetingelser, og spesielt ved forhøyede temperaturer.

15 De er spesielt nyttige for dannelsen av etylen-homopolymerer, kopolymerer av etylen og ett eller flere α -olefiner (dvs. olefiner med mer enn 3 karbonatomer), kopolymerer av etylen, propylen og et dien (EPDM-kopolymerer), kopolymerer av etylen og styren (ES-polymerer), kopolymerer av etylen, styren og et dien (ESDM-polymerer) og kopolymerer av etylen, propylen og styren (EPS-polymerer). An-

20 vendelse av kompleksene, spesielt slike hvor metallet er i den formelle oksidasjonstilstand 2+, ved kontinuerlige løsningspolymeriseringer resulterer, overraskende nok, i dannelsen av polymerer, spesielt EPDM-terpolymerer med meget høye molekylvekter.

Katalysatorene ifølge denne oppfinnelse kan også understøttes på et bærrmateriale og anvendes ved olefinpolymeriseringsprosesser i en oppslemning eller i gassfase. Katalysatoren kan for-polymeriseres med én eller flere olefinmonomerer in situ i en polymeriseringsreaktor eller ved en separat prosess med mellomliggende gjenvinning av den for-polymeriserte katalysator før den primære polymeriseringsprosess.

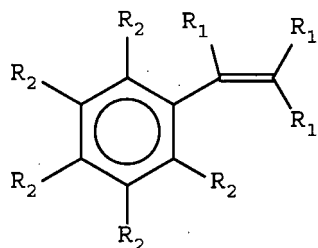
30 De nøytrale dien-komplekser fremstilles ved at det tilsvarende kompleks i oksidasjonstilstand 4+ eller 3+ bringes i kontakt med et nøytralt dien i nærvær av et reduksjonsmiddel, fortrinnsvis et gruppe 1- eller 2-metall-alkylderivat med 1-6 karbonatomer i hver alkylgruppe, i et inert fortynningsmiddel. Det er funnet at an-

vendelse av fra 1,0 til 2,0 ekvivalenter av dietet i forannevnte reaksjon gir forbedrede utbytter og renhet av det ønskede dien-kompleks sammenliknet med anvendelse av større mengder av dietet. Dessuten gir oppvarming av reaksjonsblandingen før tilsetting av den konjugerte dien-reaktant, fortrinnsvis til en temperatur på fra 50 til 95°C, en ytterligere forbedring i utbytte og renhet.

All henvisning til det periodiske system i det foreliggende gjelder det periodiske system publisert og opphavsrettslig beskyttet av CRC Press, Inc., 1995. En hver henvisning til en gruppe eller grupper gjelder dessuten gruppen eller gruppene som gjenspeilet i dette periodiske system ved anvendelse av IUPAC-systemet for nummerering av grupper.

Olefiner, slik betegnelsen er anvendt i det foreliggende, er alifatiske eller aromatiske C₂-100 000-forbindelser inneholdende vinyllisk umettethet, samt cycliske forbindelser så som cyklobuten, cyklopenten og norbornen, innbefattende norbornen substituert i 5- og 6-stillingen med C₁-20-hydrokarbylgrupper. Dessuten inngår blandinger av slike olefiner samt blandinger av slike olefiner med C₄-40-diolefinforbindelser. Eksempler på sistnevnte forbindelser innbefatter etylden-norbornen, 1,4-heksadien og norbornadien. Langkjededede vinylterminerte monomerer kan dannes i løpet av polymeriseringsprosessen, for eksempel ved fenomenet β -hydrid-eliminering av et proton fra en voksende polymerkjede. Denne prosess resulterer i innlemming av meget lange kjeder i den resulterende polymer, dvs. langkjedet forgrening. Katalysatorene og fremgangsmåtene i det foreliggende er spesielt egnet for anvendelse ved fremstilling av etylen/propylen-, etylen/1-buten-, etylen/1-heksen-, etylen/styren- og etylen/1-okten-kopolymerer samt terpolymerer av etylen, propylen og et ikke-konjugert dien, omtalt som EPDM-polymerer, terpolymerer av etylen, propylen og styren, omtalt som EPS-polymerer, eller terpolymerer av etylen, styren og et ikke-konjugert dien, omtalt som ESDM-polymerer.

Monovinylaromatiske monomerer for anvendelse i det foreliggende innbefatter C₈-C₂₀-arylsubstituerte etylenforbindelser med formelen:



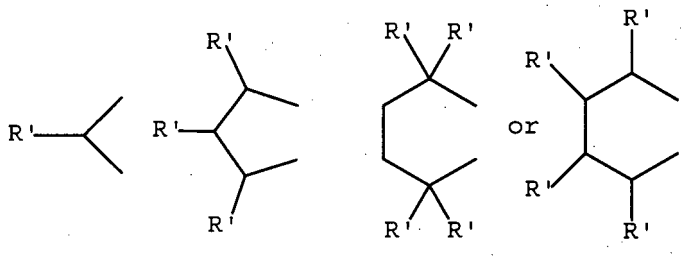
hvor:

R_1 uavhengig ved hver forekomst er hydrogen eller C_{1-4} alkyl og

R_2 uavhengig ved hver forekomst er R_1 eller halogen.

- 5 I metallkompleksene er foretrukne X' -grupper karbonmonoksid; fosfiner, spesielt trimetylfosfin, trietylfosfin, trifenyfosfin og bis(1,2-dimetylfosfin)etan; $P(OR)_3$, hvor R er C_{1-20} -hydrokarbyl; etere, spesielt tetrahydrofuran; aminer, spesielt pyridin, bipyridin, tetrametyletylenediamin (TMEDA) og trietylamin; olefiner; og nøytrale konjugerte diener med fra 4 til 40 karbonatomer. Komplekser innbefat-
- 10 tende slik nøytrale dien- X' -grupper er slike hvor metallet er i den formelle oksidasjonstilstand $2+$.

Foretrukne R''' -grupper er slike som svarer til formelen:

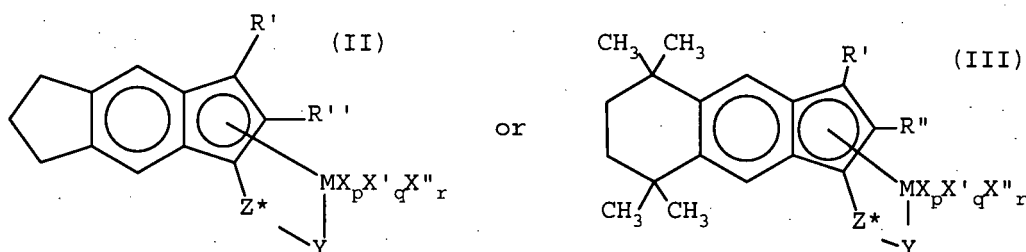


hvor R' er som definert tidligere, mest foretrukket hydrogen eller metyl.

- 15 Under videre henvisning til metallkompleksene er X fortrinnsvis valgt fra gruppen bestående av halogen, hydrokarbyl, silyl og N,N-dialkylamino-substituert hydrokarbyl. Antallet X-grupper avhenger av oksidasjonstilstanden for M, om Z er divalent eller ikke og om det er tilstede noen nøytrale diengrupper eller divalente X'' -grupper. En fagperson på området vil være klar over at mengden av de forskjellige substituenten og identiteten til Z velges slik at det fås ladningsbalanse,
- 20 hvorved det fås et nøytralt metallkompleks. Når for eksempel Z er divalent og r er 0, er p to mindre enn den formelle oksidasjonstilstand for M. Når Z inneholder ett nøytralt koordinert kovalent toelektron-bindingssted og M er i den formelle oksidasjonstilstand $3+$, kan p være lik 0 og r være lik 1, eller p kan være lik 2 og r lik 0.
- 25 Hvis M, i et endelig eksempel, er i den formelle oksidasjonstilstand $2+$, kan Z være

en divalent ligandgruppe, p og r kan begge være lik 0, og én nøytral ligandgruppe kan være tilstede.

Foretrukne koordineringskomplekser anvendt ifølge oppfinnelsen er komplekser svarende til formelen:



hvor:

R' er hydrokarbyl, di(hydrokarbylamino) eller en hydrokarbylenamino-gruppe, idet R' har opptil 20 karbonatomer,

R'' er C₁₋₂₀-hydrokarbyl eller hydrogen;

M er titan;

Y er -O-, -S-, -NR*, -PR*, -NR₂* eller -PR₂*;

Z* er SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ eller GeR*₂;

R* ved hver forekomst uavhengig er hydrogen eller en forbindelse valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R* har opptil 20 hydrogen-atomer, og eventuelt danner to R*-grupper fra Z (når R* ikke er hydrogen), eller en R*-gruppe fra Z og en R*-gruppe fra Y, et ringsystem;

X, X' og X'' er som tidligere definert;

p er 0, 1 eller 2;

q er 0 eller 1; og

r er 0 eller 1;

med det forbehold at:

når p er 2, er q og r 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+ (eller M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ hvis Y er -NR₂* eller -PR₂*) og X er en anionisk ligand valgt fra gruppen bestående av halogenid, hydrokarbyl-, hydrokarbyloksy-, di(hydrokarbyl)amid-, di(hydrokarbyl)fosfid-, hydrokarbysulfid- og silylgrupper, samt halogen-, di(hydrokarbyl)amino-, hydrokarbyloksy- og di(hydrokarbyl)fosfino-substituerte derivater derav, idet nevnte X-gruppe har opptil 30 ikkehydrogen-atomer,

når r er 1, er p og q 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+ og X" er en dianionisk ligand valgt fra gruppen bestående av hydrokarbadiyl-, oksyhydrokarbyl- og hydrokarbylendioksy-grupper, idet nevnte X-gruppe har opptil 30 ikke-hydrogen-atomer,

5 når p er 1, er q og r 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og X er en stabiliserende anionisk ligandgruppe valgt fra gruppen bestående av allyl, 2-(N,N-dimetylamino)fenyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl og 2-(N,N-dimetylamino)benzyl, og

10 når p og r er 0, er q 1, M er i den formelle oksidasjonstilstand 2+ og X' er et nøytralt, konjugert eller ikke-konjugert dien, eventuelt substituert med én eller flere hydrokarbylgrupper, idet X' har opptil 40 karbonatomer og danner et π -kompleks med M.

Mest foretrukne metallkomplekser er slike som svarer til foranstående formel (II) eller (III), hvor M, X, X', X", R' R", Z*, Y, p, q og r er som tidligere definert, med det forbehold at:

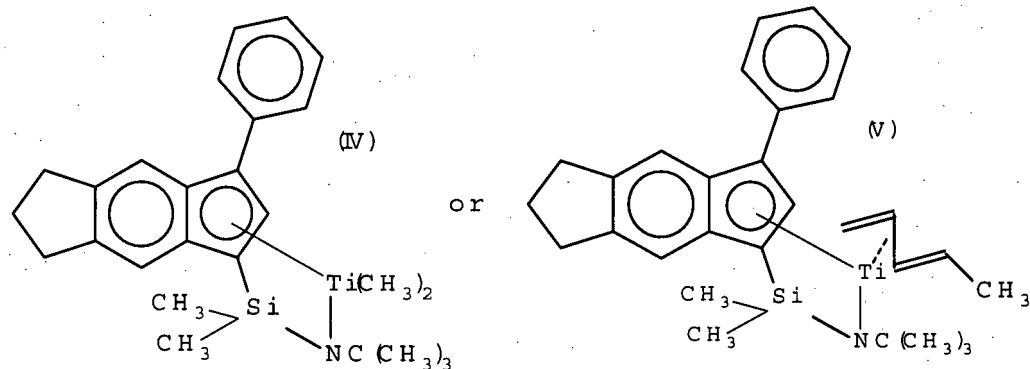
når p er 2, er q og r 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+ og X er uavhengig ved hver forekomst metyl, benzyl eller halogenid;

når p og q er 0, er r 1 og M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+, og X" er en 1,4-butadienylgruppe som danner en metallocyklopenten-ring med M,

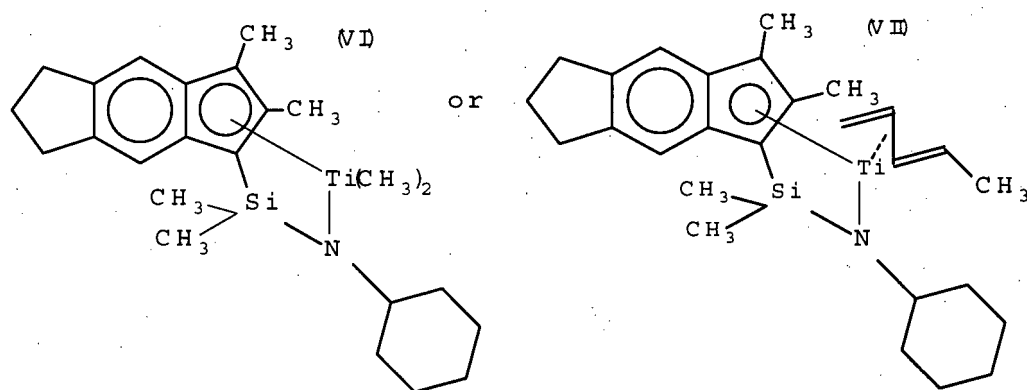
20 når p er 1, er q og r 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og X er 2-(N,N-dimetylamino)benzyl; og

når p og r er 0, er q 1, M er i den formelle oksidasjonstilstand 2+ og X' er 1,4-difenyl-1,3-butadien eller 1,3-pentadien.

Spesielt foretrukne koordinasjonskomplekser svarende til de foranstående formel (II) og (III) er unikt substituert avhengig av deres spesielle sluttanvendelse. Spesielt omfatter meget egnede metallkomplekser for anvendelse i katalysatorblandinger for kopolymerisering av etylen, én eller flere monovinyl-aromatiske monomerer, og eventuelt et α -olefin eller diolefin, forannevnte komplekser (II) eller (III) hvor R' er C₆₋₂₀-aryl, spesielt fenyl, bifenyl eller naftyl, og R" er hydrogen eller metyl, spesielt hydrogen. Mer foretrukket er slike komplekser 3-fenyl-substituerte s-indecenylkomplekser svarende til formelen:

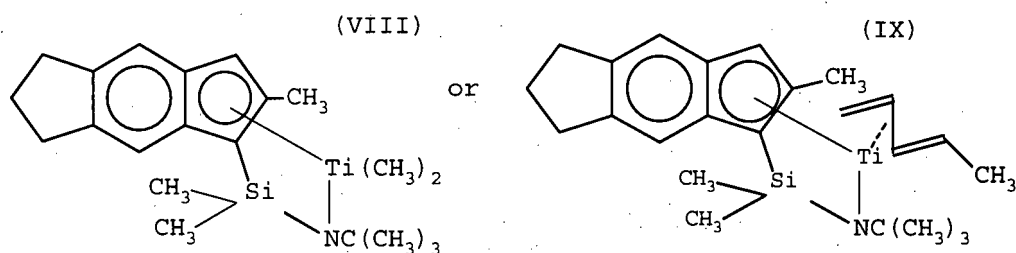


Meget egnede metallkomplekser for anvendelse i katalysatorblandinger for homopolymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen og ett eller flere α -olefiner, spesielt 1-buten, 1-heksen eller 1-okten, omfatter forannevnte kompleks-
 5 ser (II) eller (III) hvor R' er C₁₋₄-alkyl, N,N-dimetylamino eller 1-pyrrolidinyll og R'' er hydrogen eller C₁₋₄-alkyl. I slike kompleks er Y videre fortrinnsvis en sykloheksylamido-gruppe, X er metyl, p er to og både q og r er 0. Mest foretrukket er slike kompleks 2,3-dimetylsubstituerte s-indecenyllkomplekser svarende til form-
 lene:



Endelig omfatter meget egnede metallkomplekser for anvendelse i katalysatorblandinger for kopolymerisering av etylen, et α -olefin og et dien, spesielt etylen, propylen og et ikke-konjugert dien, så som etyliden-norbornen eller 1,4-heksadien, forannevnte kompleks (II) eller (III) hvor R' er hydrogen og R'' er C₁₋₄-alkyl, spesielt metyl. Mest foretrukket er 2-metyl-substituerte s-indecenyll-
 15

komplekser svarende til formelen:



Illustrerende metallkomplekser som kan anvendes ved utøvelsen av fore-
5 liggende oppfinnelse, innbefatter:

3-fenyl-s-indacen-1-yl-komplekser (alternativt omtalt som [1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-komplekser)

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
10 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetyl-
amino)benzyl,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,
(i-propylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
15 (benzylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
(cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,

(n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
(n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
20 (n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,

(n-butylamid)dimetyl(η⁵-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
(n-butylamid)dimetyl(η⁵-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

25 (cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
 (cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-
 5 butadien,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
 dimetylamino)benzyl,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,

10 (2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-
 butadien,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

15 (t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
 dimetylamino)benzyl,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

20 3-naftyl-s-indacenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
 dimetylamino)benzyl,

25 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl

(i-propylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl

(benzylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og

(cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl

30

3-bifenyl-s-indacenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
 dimetylamino)benzyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
 5 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl
 (i-propylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl
 (benzylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og
 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl

10 2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-
 butadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
 15 dimetylamino)benzyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl-komplekser:

20 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(II)-1,4-difenyl-1,3-
 butadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(II)-1,3-pentadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(III) 2-(N,N-
 dimetylamino)benzyl,
 25 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(IV)dimetyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(IV)dibenzyl
 (i-propylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(IV)dimetyl
 (benzylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(IV)dimetyl og
 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-bifenyl-s-indacenyl)silan-titan(IV)dimetyl

2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl-komplekser:

- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
- 5 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-
- 10 1,3-butadien,
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
- 15 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-naftyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

2-metyl-s-indacenyl-komplekser:

- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
- 20 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,
- 25 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
- 30 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og
- (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

2,3-dimetyl-s-indacenyl-komplekser:

- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
 5 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl,
 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
 10 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dimetyl og
 15 (cykloheksylamid)dimetyl(η^5 -2,3-dimetyl-s-indacenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

3-fenyl-gem-dimetylacenaftalenyl-komplekser (også omtalt som (1,2,3,4,5- η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-1H-benz(f)inde-1-yl) komplekser)

- (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
 20 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,
 25 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl,
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

 (n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,
 30 (n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

(n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,

(n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl,

(n-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

5

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

10

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl,

(cyklododecylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-

15

alenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

20

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl,

25

(2,4,6-trimetylanilid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-1,3-butadien,

30

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-pentadien,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-dimetylamino)benzyl,

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl
og

(t-butylamid)dimetoksy(η^5 -3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

5 3-naftyl-gem-dimetylacenaftalenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-difenyl-
1,3-butadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-
pentadien,

10 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
dimetylamino)benzyl,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl og

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-naftyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl

15 3-bifenyl-gem-dimetylacenaftalenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-
difenyl-1,3-butadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-
pentadien,

20 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-(N,N-
dimetylamino)benzyl,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl
og

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-bifenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl

25

2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaftalenyl-komplekser:

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,4-
difenyl-1,3-butadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(II)-1,3-
30 pentadien,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(III) 2-
(N,N-dimetylamino)benzyl,

(t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dimetyl og
 (t-butylamid)dimetyl(η^5 -2-metyl-3-fenyl-gem-dimetylacenaft-alenyl)silantitan(IV)dibenzyl.

5

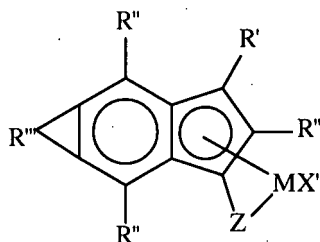
Kompleksene kan fremstilles ved anvendelse av velkjente synteseteknikker. Eventuelt kan det anvendes et reduksjonsmiddel for fremstilling av kompleksene i lavere oksidasjonstilstand. En slik fremgangsmåte er beskrevet i WO95-00526. Syntesene utføres i et egnet ikke-innvirkende løsningsmiddel ved en temperatur på fra -100 til 300°C, fortrinnsvis fra -78 til 100°C, mest foretrukket fra 0 til 50°C. Med betegnelsen «reduksjonsmiddel» menes i det foreliggende et metall eller en forbindelse som under reduserende betingelser gir en reduksjon av metallet M fra en høyere til en lavere oksidasjonstilstand. Eksempler på egnede metallreduksjonsmidler er alkalimetaller, jordalkalimetaller, aluminium og sink, legeringer av alkalimetaller eller jordalkalimetaller så som natrium/kvikksølv-amalgam og natrium/kalium-legering. Eksempler på egnede reduksjonsmiddelforbindelser er hydrokarbylforbindelser av metaller i gruppe 1 eller 2 med fra 1 til 20 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, så som natriumnaftalenid, kaliumgrafitt, litiumalkylforbindelser, litium- eller kaliumalkadienyler, samt Grignard-reagenser. De mest foretrukne reduksjonsmidler er alkalimetallene eller jordalkalimetallene, spesielt litium- og magnesium-metall.

Egnede reaksjonsmedier for dannelse av kompleksene omfatter alifatiske og aromatiske hydrokarboner, etere og cykliske etere, spesielt hydrokarboner med forgrenet kjede, så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan og blandinger derav; cykliske og alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan, cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; aromatiske og hydrokarbyl-substituerte aromatiske forbindelser så som benzen, toluen og xylene, C₁₋₄-dialkyletere, C₁₋₄-dialkyleterderivater av (poly)alkylenglykoler, samt tetrahydrofuran. Blandinger av de forannevnte er også egnet.

30

Som tidligere nevnt, kan dien-kompleksene hvor metallet er i den formelle oksidasjonstilstand 2+, hensiktsmessig fremstilles ved omsetting av det tilsvarende metallkompleks hvor metallet er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ eller 4+, spesielt dihalogenid-komplekset, med det nøytrale dien i nærvær av et reduk-

sjonsmiddel. Ved en foretrukket utførelsesform er det blitt oppdaget at et stort overskudd av dien-reaktant er ugunstig for denne reaksjon. Ved en foretrukket utførelsesform tilveiebringes følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av et nøytralt dienkompleks svarende til formelen:



5

hvor M er titan i den formelle oksidasjonstilstand 2+;

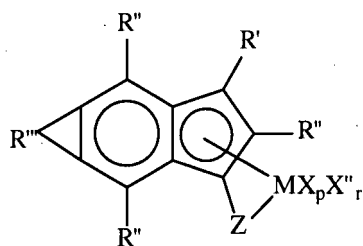
R' og R'' uavhengig ved hver forekomst er hydrid, hydrokarbyl, silyl, germyl, halogenid, hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbyl)amino, hydrokarbylenamino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylen-
 10 fosfin, hydrokarbylsulfid, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, silyl-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsiloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilylamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)amino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylenamino-substituert hydrokarbyl,
 15 di(hydrokarbyl)fosfin-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylen-fosfin-substituert hydrokarbyl eller hydrokarbylsulfid-substituert hydrokarbyl, idet R'- eller R''-gruppen har opptil 40 ikkehydrogen-atomer, og to eller flere av ovennevnte grupper eventuelt sammen kan danne et divalent derivat;

R''' er en divalent hydrokarbylen- eller substituert hydrokarbylengruppe som danner et kondensert system med resten av metallkomplekset, idet R''' inneholder
 20 fra 1 til 30 ikkehydrogen-atomer;

Z er en divalent del eller en del som omfatter én σ -binding og et nøytralt to-elektron-par som kan danne en koordinert kovalent binding til M, idet Z omfatter bor eller et element i gruppe 14 i det periodiske system, og også omfatter nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen; og

25 X' uavhengig er en nøytral konjugert dien-forbindelse med opptil 20 karbonatomer;

som omfatter at et metallkompleks svarende til formelen:



hvor M er titan i den formelle oksidasjonstilstand 3+ eller 4+;

R', R'', R''' og Z er som tidligere definert;

X er en monovalent anoinisk ligandgruppe med opptil 60 atomer, bortsett
5 fra klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -
bindinger;

X'' er en divalent anionisk ligandgruppe med opptil 60 atomer;

p er 1 eller 2; og

r er 0 eller 1,

10 bringes i kontakt med fra 1 til 2 ekvivalenter av et nøytralt konjugert dien
med formelen X' i et inert fortynningsmiddel i nærvær av et reduksjonsmiddel, og
det resulterende produkt gjenvinnes.

Ved en annen foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten bringes rea-
gensene i kontakt med hverandre ved en forhøyet temperatur på fra 50 til 95°C
15 snarere enn at reagensene først bringes i kontakt med hverandre ved en lavere
temperatur hvorefter reaksjonstemperaturen økes. Mer spesielt er det ønskelig å
utføre fremgangsmåten under betingelser hvor en reaksjonsblanding omfattende
metallkomplekset og reduksjonsmidlet oppvarmes til en temperatur på fra 50 til 95
°C før tilsetning av det konjugerte dien.

20 Kompleksene gjøres katalytisk aktive ved kombinerings med en aktiverende
kokatalysator eller ved anvendelse av en aktiveringsteknikk. Egnede aktiverende
kokatalysatorer for anvendelse i det foreliggende innbefatter polymere eller oligo-
mere alumoksaner, spesielt metylalumoksan, triisobutylaluminium-modifisert me-
tylalumoksan, eller isobutylalumoksan; nøytrale Lewis-syrer, så som C₁-30-
25 hydrokarbylsubstituerte gruppe 13-forbindelser, spesielt tri(hydrokarbyl)-
aluminium- eller tri(hydrokarbyl)bor-forbindelser og halogenerte (innbefattende
perhalogenerte) derivater derav, med fra 1 til 10 karbonatomer i hver hydrokarbyl-
eller halogenert hydrokarbyl-gruppe, mer spesielt perfluorete tri(aryl)bor-
forbindelser og mest spesielt tris(pentafluorfenyl)boran; ikkepolymere, compatible,

ikke-koordinerende, ionedannende forbindelser (innbefattende anvendelse av slike forbindelser under oksiderende betingelser), spesielt anvendelse av ammonium-, fosfonium-, oksonium-, karbonium-, silylium- eller sulfonium- salter av kompatible, ikke-koordinerende anioner eller ferroceniumsalter av kompatible, ikke-koordinerende anioner; masse-elektrolyse (forklart mer detaljert nedenfor); og kombinasjoner av de forannevnte aktiverende kokatalysatorer og teknikker. De forannevnte aktiverende kokatalysatorer og aktiveringsteknikker er tidligere blitt beskrevet med hensyn til forskjellige metallkomplekser i følgende referanser: EP-A-277 003, US-A-5 153 157, US-A-5 064 802, EP-A-468 651, EP-A-520 732 og EP-A-520 732.

Kombinasjoner av nøytrale Lewis-syrer, spesielt kombinasjonen av en trialkylaluminumforbindelse med fra 1 til 4 karbonatomer i hver alkylgruppe og en halogenert tri(hydrokarbyl)bor-forbindelse med fra 1 til 20 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, spesielt tris(pentafluorfenyl)boran, ytterligere kombinasjoner av slike nøytrale Lewis-syre-blandinger med et polymert eller oligomert alumoksan, og kombinasjoner av en enkelt nøytrale Lewis-syre, spesielt tris(pentafluorfenyl)boran, med et polymert eller oligomert alumoksan, er spesielt ønskelig aktiverende kokatalysatorer. Foretrukne molare forhold mellom gruppe 4-metallkompleks, tris(pentafluorfenyl)boran og alumoksan er fra 1:1:1 til 1:10:30, mer foretrukket fra 1:1:1,5 til 1:5:10.

Egnede ionedannende forbindelser som er nyttige som kokatalysatorer ved én utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, omfatter et kation som er en Brønsted-syre som kan donere et proton, og et kompatibelt, ikke-koordinerende anion, A⁻. Anvendt i det foreliggende angir betegnelsen «ikke-koordinerende» et anion eller en substans som enten ikke koordineres til det gruppe 4-metall-holdige forløperkompleks og det katalytiske derivat som fås fra dette, eller som bare er svakt koordinert til slike komplekser, hvorved det blir tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av en nøytral Lewis-base. Et ikke-koordinerende anion angir spesifikt et anion som, når det fungerer som et ladningsbalanserende anion i et kationisk metallkompleks, ikke overfører en anionisk substituent eller et fragment derav til kationet hvorved det dannes nøytrale komplekser. «Kompatible anioner» er anioner som ikke nedbrytes til nøytralitet når komplekset dannet i begynnelsen dekomponeres, og ikke innvirker på den ønskede etterfølgende polymerisering eller andre anvendelser av komplekset.

Foretrukne anioner er slike som inneholder et enkelt koordinasjonskompleks omfattende en ladningsbærende metall- eller metalloidkjerne, hvilket anion kan balansere ladningen på den aktive katalysator-del (metall-kationet) som kan dannes når de to komponentene kombineres. Dette anion bør dessuten være til-
 5 strekkelig labilt til å kunne fortrenses av olefin-, diolefin- og acetylenisk umettede forbindelser eller andre nøytrale Lewis-baser så som etere eller nitriler. Egnede metaller innbefatter, men er ikke begrenset til, aluminium, gull og platina. Egnede metalloider innbefatter, men er ikke begrenset til, bor, fosfor og silisium. Forbin-
 10 delser inneholdende anioner som omfatter koordinasjonskomplekser inneholdende et enkelt metall- eller metalloid-atom, er selvfølgelig velkjente, og mange, spesielt slike forbindelser som inneholder et enkelt boratom i anion-delen, er kommersielt tilgjengelige.

Slike kokatalysatorer kan fortrinnsvis være representert ved følgende generelle formel:



hvor:

L^* er en nøytral Lewis-base;

$(L^*-H)^+$ er en Brønsted syre svarende til L^* ;

A^{d-} er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion med ladning $d-$ og

20 d er et helt tall fra 1 til 3.

Mer foretrukket svarer A^{d-} til formelen: $[M'Q_4]^-$;

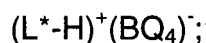
hvor:

M' er bor eller aluminium i den formelle oksidasjonstilstand $3+$; og

Q uavhengig ved hver forekomst er valgt blant hydrid-, dialkylamid-, halo-
 25 genid-, hydrokarbyl-, hydrokarbyloksid-, halogen-substituerte hydrokarbyl-, halogen-substituerte hydrokarbyloksy- og halogen-substituerte silylhydrokarbyl-rester (innbefattende perhalogenerte hydrokarbyl-, perhalogenerte hydrokarbyloksy- og perhalogenerte silylhydrokarbylrester), idet Q har opptil 20 karbonatomer, med det forbehold at Q er halogenid ved ikke mer enn én forekomst. Eksempler på egnede
 30 hydrokarbyloksid- Q -grupper er beskrevet i US-patent 5 296 433.

Ved en mer foretrukket utførelsesform er d én, det vil si at mot-ionet har en enkelt negativ ladning og er A^- . Aktiverende kokatalysatorer omfattende bor, som

er spesielt nyttige ved fremstilling av katalysatorer ifølge denne oppfinnelse, kan være representert ved følgende generelle formel:



hvor:

5 L^* er som tidligere definert;

B er bor i den formelle oksidasjonstilstand 3; og

Q er en hydrokarbyl-, hydrokarbyloksy-, fluoreert hydrokarbyl-, fluoreert hydrokarbyloksy- eller fluoreert silylhydrokarbyl-gruppe med opptil 20 ikkehydrogenatomer, med det forbehold at Q er hydrokarbyl ved ikke mer enn én forekomst.

10 Foretrukne Lewis-basesalter er ammoniumsalter, mer foretrukket trialkylammoniumsalter inneholdende én eller flere C_{12-40} alkylgrupper. Mest foretrukket er Q ved hver forekomst en fluoreert arylgruppe, spesielt en pentafluorfenyl-gruppe.

Illustrerende, men ikke begrensende, eksempler på borforbindelser som kan anvendes som en aktiverende kokatalysator ved fremstilling av de forbedrede katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse, er

tri-substituerte ammoniumsalter så som:

trimetylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

trietylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

20 tripropylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

tri(sek-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

N,N-dimetylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

N,N-dimetylanilinium-n-butyltris(pentafluorfenyl)borat,

25 N,N-dimetylaniliniumbenzyltris(pentafluorfenyl)borat,

N,N-dimetylaniliniumtetrakis(4-(t-butyl)dimetylsilyl)-2, 3, 5, 6-tetrafluorfenyl)borat,

N,N-dimetylaniliniumtetrakis(4-(triisopropylsilyl)-2, 3, 5, 6-tetrafluorfenyl)borat,

N,N-dimetylaniliniumpentafluorfenoksytris(pentafluorfenyl)borat,

N,N-dietylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

30 N,N-dimetyl-2,4,6-trimetylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

dimetyloktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

metyldioktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

dialkylammoniumsalter så som:

di-(i-propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
 metyloktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
 metyloktadodecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
 5 dioktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat;

tri-substituerte fosfoniumsalter så som:

trifenylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
 metyldioktadecylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
 10 tri(2,6-dimetylphenyl)fosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat;

di-substituerte oksoniumsalter så som:

difenyloksoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
 di(o-tolyl)oksoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
 15 di(oktadecyl)oksoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat;

di-substituerte sulfoniumsalter så som:

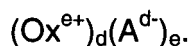
di(o-tolyl)sulfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
 metylcotadecylsulfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat.

20

Foretrukne $(L^*-H)^+$ -kationer er metyldioktadecylammonium og dimetyloktadecylammonium.

En annen egnet ionedannende, aktiverende kokatalysator omfatter et salt av et kationisk oksidasjonsmiddel og et ikke-koordinerende, kompatibelt anion representert ved formelen:

25



hvor:

Ox^{e+} er et kationisk oksidasjonsmiddel med ladning $e+$;

e er et helt tall fra 1 til 3; og

30

A^{d-} og d er som tidligere definert.

Eksempler på kationiske oksidasjonsmidler innbefatter: ferrocenium, hydrokarbyl-substituert ferrocenium, Ag^+ eller Pb^{2+} . Foretrukne utførelsesformer av A^{d-} er anionene som er tidligere definert med hensyn til Brønstedsyren inneholdende aktiverende kokatalysatorer, spesielt tetrakis(pentafluorfenyl)borat.

En annen egnet ionedannende, aktiverende kokatalysator omfatter en forbindelse som er et salt av et karbenium-ion og et ikke-koordinerende, kompatibelt anion representert ved formelen:

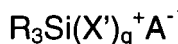


5 hvor:

C^+ er et C_{1-20} -karbenium-ion; og

A^- er som tidligere definert. Et foretrukket karbenium-ion er trityl-kationen, det vil si trifenylmetylium.

En ytterligere egnet ionedannende, aktiverende kokatalysator omfatter en
10 forbindelse som er et salt av et silylium-ion og et ikke-koordinerende, kompatibelt anion representert ved formelen:



hvor:

R er C_{1-10} -hydrokarbyl, og X' , q og A^- er som tidligere definert.

15 Foretrukne aktiverende silyliumsalt-kokatalysatorer er trimetylsilyliumtetra-kispentafluorfenylborat, trietylsilyliumtetra-kispentafluorfenylborat og etersubstituerte addisjonsprodukter derav. Silyliumsalter er tidligere blitt generisk beskrevet i J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, samt i J. B. Lambert et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Anvendelse av ovennevnte silyliumsalter som aktive-
20 rende kokatalysatorer for addisjonspolymeriseringskatalysatorer er beskrevet i WO96/08519 fra 21. mars 1996.

Visse komplekser av alkoholer, merkaptaner, silanoler og oksimer med tris(pentafluorfenyl)boran er også effektive katalysatoraktivatorer og kan anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse. Slike kokatalysatorer er beskrevet i USP
25 5 296 433.

Masseelektrolyseteknikken innbefatter elektrokjemisk oksidering av metallkomplekset under elektrolysebetingelser i nærvær av en bærer-elektrolytt omfattende et ikke-koordinerende inert anion. Ved denne teknikk anvendes løsningsmidler, bærer-elektrolytter og elektrolytiske potensialer for elektrolysen slik at
30 elektrolyse-biproduktene som vil gjøre metallkomplekset katalytisk inaktivt, ikke dannes i noen vesentlig grad under reaksjonen. Mer spesielt er egnede løsningsmidler materialer som er væsker under elektrolysebetingelsene (vanligvis temperaturer på fra 0 til 100°C), som kan oppløse bærer-elektrolytten, og som er inerte. «Inerte løsningsmidler» er slike som ikke reduseres eller oksideres under reak-

sjonsbetingelsene som anvendes for elektrolysen. Det er vanligvis mulig på bakgrunn av den ønskede elektrolyseeksjon å velge et løsningsmiddel og en bærer-elektrolytt som ikke påvirkes av det elektriske potensial som anvendes for den ønskede elektrolyse. Foretrukne løsningsmidler innbefatter difluorbenzen (alle isomerer), dimetoksyetan (DME) og blandinger av disse.

Elektrolysen kan utføres i en standard-elektrolysecelle inneholdende en anode og en katode (også omtalt som henholdsvis arbeidselektroden og mot-elektroden). Egnede konstruksjonsmaterialer for cellen er glass, plast, keramikk og glassbelagt metall. Elektrodene fremstilles ut fra inerte ledende materialer, med hvilket menes ledende materialer som er upåvirket av reaksjonsblandingen eller reaksjonsbetingelsene. Platina eller palladium er foretrukne inerte ledende materialer. Normalt deler en ionegjennomtrengelig membran så som en fin glassfritte cellen i atskilte kamre, arbeidselektrode-kammeret og motelektrodekammeret. Arbeidselektroden nedsenkes i et reaksjonsmedium omfattende metall-komplekset som skal aktiveres, løsningsmiddel, bærer-elektrolytt og eventuelle andre materialer som er ønsket for moderering av elektrolysen eller stabilisering av det resulterende kompleks. Mot-elektroden nedsenkes i en blanding av løsningsmidlet og bærer-elektrolytten. Den ønskede spenning kan bestemmes ved hjelp av teoretiske beregninger eller eksperimentelt ved sveiping av cellen under anvendelse av en referanse-elektrode så som en sølvelektrode nedsenket i celle-elektrolytten. Bakgrunns-cellestrømmen, dvs. strømtrekket i fravær av den ønskede elektrolyse, bestemmes også. Elektrolysen er fullført når strømmen faller fra det ønskede nivå til bakgrunns-nivået. På denne måte kan fullstendig omdannelse av begynnelses-metallkomplekset lett påvises.

Egnede bærer-elektrolytter er salter omfattende et kation og et forenlig, ikke-koordinerende anion, A^- . Foretrukne bærer-elektrolytter er salter som svarer til formelen G^+A^- , hvor:

G^+ er et kation som er ikke-reaktivt overfor utgangs- og sluttkomplekset, og A^- er som tidligere definert.

Eksempler på kationer, G^+ , innbefatter tetrahydrokarbyl-substituerte ammonium- eller fosfonium-kationer med opp til 40 ikkehydrogen-atomer. Foretrukne kationer er tetra(n-butylammonium)- og tetraetylammonium-kationene.

Under aktiveringen av kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse ved masse-elektrolyse vandrer kationet i bærer-elektrolytten til mot-elektroden, og A^-

vandrer til arbeids-elektroden og blir anionet i det resulterende oksiderte produkt. Enten reduseres løsningsmidlet eller kationet i bærerelektrolytten ved mot-elektroden i lik molar mengde som mengden av oksidert metallkompleks dannet ved arbeidselektroden. Foretrukne bærerelektrolytter er tetrahydrokarbylammonium-salter av tetrakis(perfluoraryl)-borater med fra 1 til 10 karbonatomer i hver hydrokarbyl- eller perfluorarylgruppe, spesielt tetra(n-butylammonium)tetrakis(pentafluorfenyl)-borat.

En ytterligere nylig oppdaget elektrokjemisk teknikk for dannelselse av aktiverende kokatalysatorer er elektrolyse av en disilanforbindelse i nærvær av en kilde til et ikke-koordinerende forenlig anion. Denne teknikk er mer fullstendig beskrevet og patentsøkt i tidligere nevnte US-patentsøknad nr. 304 314, publisert i ekvivalent form som WO96/08519.

Den forannevnte elektrokjemiske aktiveringsteknikk og aktiverende kokatalysatorer kan også anvendes i kombinasjon. En spesielt foretrukket kombinasjon er en blanding av en tri(hydrokarbyl)aluminium- eller tri(hydrokarbyl)boranforbindelse med fra 1 til 4 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, med en oligomer eller polymer alumoksanforbindelse.

Det anvendte molforhold mellom katalysator og kokatalysator er fortrinnsvis i området fra 1:10 000 til 100:1, mer foretrukket fra 1:5000 til 10:1, mest foretrukket fra 1:1000 til 1:1. Alumoksan, anvendt i seg selv som en aktiverende kokatalysator, anvendes i stor mengde, vanligvis minst 100 ganger mengden av metallkompleks på molar basis. Tris(pentafluorfenyl)boran, anvendt som en aktiverende kokatalysator, anvendes i et molart forhold til metallkomplekset på fra 0,5:1 til 10:1, mer foretrukket fra 1:1 til 6:1, mest foretrukket fra 1:1 til 5:1. De gjenværende aktiverende kokatalysatorer anvendes vanligvis i omtrent ekvimolar mengde som metallkomplekset.

Katalysatorene kan, enten de er understøttet på bærer eller ikke, ved hvilken som helst av de forannevnte metoder anvendes til polymerisering av etylenisk og/eller acetylenisk umettede monomerer med fra 2 til 100 000 karbonatomer, enten alene eller i kombinasjon. Foretrukne monomerer innbefatter C₂₋₂₀- α -olefinene, spesielt etylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-okten, 1-deken, langkjedede makromolekylære α -olefiner, samt blandinger derav. Andre foretrukne monomerer innbefatter sty-

ren, C₁₋₄-alkylsubstituert styren, tetrafluoretylen, vinylbenzocyklobutan, etyilden-norbornen, 1,4-heksadien, 1,7-oktadien, vinylcykloheksan, 4-vinylcykloheksen, di-vinylbenzen og blandinger derav med etylen. Langkjededede makromolekylære α -olefiner er vinylterminerte polymere rester dannet *in situ* under kontinuerlige oppløsningspolymeriserings-reaksjoner. Under egnede bearbeidingsbetingelser polymeriseres slike langkjededede makromolekylære enheter lett til polymerproduktet sammen med etylen og andre kortkjede-olefinmonomerer, hvorved det fås små mengder av langkjedet forgrening i den resulterende polymer.

Foretrukne monomerer innbefatter en kombinasjon av etylen og én eller flere komonomerer valgt blant monovinylaromatiske monomerer, 4-vinylcykloheksen, vinylcykloheksan, norbornadien, etyilden-norbornen, alifatiske C₃₋₁₀- α -olefiner (spesielt propylen, isobutylen, 1-buten, 1-heksen, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten og 1-okten), og C₄₋₄₀-diener. Mest foretrukne monomerer er blandinger av etylen og styren; blandinger av etylen, propylen og styren; blandinger av etylen, styren og ikke-konjugert dien, spesielt etyilden-norbornen eller 1,4-heksadien, og blandinger av etylen, propylen og et ikke-konjugert dien, spesielt etyilden-norbornen eller 1,4-heksadien.

Polymeriseringen kan vanligvis utføres ved betingelser som er velkjente innenfor teknikkens stand for Ziegler-Natta- eller Kaminsky-Sinn-polymeriseringsreaksjoner, det vil si temperaturer fra 0 til 250°C, fortrinnsvis fra 30 til 200°C, og trykk fra atmosfærisk til 1000 MPa. Suspensjons-, oppløsnings-, oppslemnings-, gassfase- og faststoff-pulverpolymerisering eller andre prosessbetingelser kan anvendes om ønskelig. En bærer, spesielt silisiumdioksid, aluminiumoksid eller en polymer (spesielt poly(tetrafluoretylen) eller et polyolefin) kan anvendes, og det er ønskelig at den anvendes, når katalysatorene anvendes ved en gassfase-polymeriseringsprosess. Bæreren anvendes fortrinnsvis i en mengde slik at det fås et vektforhold mellom katalysator (basert på metall) og bærer på fra 1:100 000 til 1:10, mer foretrukket fra 1:50 000 til 1:20 og mest foretrukket fra 1:10 000 til 1:30.

Ved de fleste polymeriseringsreaksjoner er det anvendte molforhold mellom katalysator og polymeriserbare forbindelser fra 10⁻¹²:1 til 10⁻¹:1, mer foretrukket fra 10⁻⁹:1 til 10⁻⁵:1.

Egnede løsningsmidler for polymerisering er inerte væsker. Eksempler innbefatter rette og forgrenede hydrokarboner så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan og blandinger derav; cykliske og alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan, cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; perfluorente hydrokarboner så som perfluorente C₄₋₁₀ alkaner, og alkylsubstituerte aromatiske forbindelser så som benzen, toluen, xylen og etylbenzen. Egnede løsningsmidler innbefatter dessuten flytende olefiner som kan virke som monomerer eller komonomerer.

Katalysatorene kan anvendes i kombinasjon med minst én ytterligere homogen eller heterogen polymeriseringskatalysator i samme reaktor eller i separate reaktorer, knyttet sammen i serie eller parallelt for fremstilling av polymerblandinger med ønskede egenskaper. Et eksempel på en slik fremgangsmåte er beskrevet i WO 94/00500.

Ved avendelse av de foreliggende katalysatorer fås lett α -olefin-homopolymerer og -kopolymerer med densiteter på fra 0,85 til 0,96 g/cm³ og smeltestrømningshastigheter på fra 0,001 til 1000,0 grader pr. minutt, ved en høyeffektiv prosess.

Katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt fordelaktige for fremstilling av etylen-homopolymerer og etylen/ α -olefin-kopolymerer med høye nivåer av langkjedet forgrening. Anvendelse av katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse ved kontinuerlige polymeriseringsprosesser, spesielt kontinuerlige oppløsningspolymeriseringsprosesser, muliggjør forhøyede reaktortemperaturer som begunstiger dannelsen av vinylterminerte polymerkjeder som kan innarbeides i en voksende polymer, hvorved det fås en langkjedet forgrening. Anvendelse av de foreliggende katalysatorer muliggjør fordelaktig økonomisk fremstilling av etylen/ α -olefin-kopolymerer med bearbeidbarhet i likhet med høytrykks-, friradikal-fremstilt lavdensitets-polyetylen.

Foreliggende katalysatormaterialer kan med fordel anvendes til fremstilling av olefinpolymerer med forbedrede bearbeidsegenskaper ved polymerisering av etylen alene eller etylen/ α -olefin-blandinger med lave nivåer av et "H"-forgrenings-bevirkende dien, så som norbornadien, 1,7-oktadien eller 1,9-dekadien. Den unike kombinasjon av forhøyede reaktortemperaturer, høy molekylvekt (eller lave smelteindekser) ved høye reaktortemperaturer og høy komono-

mer-reaktivitet muliggjør fordelaktig økonomisk fremstilling av polymerer som har utmerkede fysiske egenskaper og bearbeidbarhet. Slike polymerer omfatter fortrinnsvis etylen, et C₃₋₂₀- α -olefin og en "H"-forgrenings-komonomer. Slike polymerer fremstilles fortrinnsvis ved en oppløsningsprosess, mest foretrukket en kontinuerlig oppløsningsprosess.

Katalysatormaterialet kan fremstilles som en homogen katalysator ved tilsetting av de nødvendige komponenter til et løsningsmiddel hvor polymerisering vil bli utført ved hjelp av oppløsningspolymeriseringsmetoder. Katalysatormaterialet kan også fremstilles og anvendes som en heterogen katalysator ved adsorbering av de nødvendige komponenter på et inert uorganisk eller organisk partikkelformig faststoff. Eksempler på slike faststoffer innbefatter silisiumdioksid, silikagel, aluminiumoksid, trialkylaluminiumforbindelser og organiske eller uorganiske polymaterialer, spesielt polyolefiner. Ved en foretrukket utførelsesform fremstilles en heterogen katalysator ved sam-utfelling av metallkomplekset, en inert, uorganisk forbindelse og en aktivator, spesielt et ammoniumsalt av et hydroksyaryl(trispentafluorfenyl)borat, så som et ammoniumsalt av (4-hydroksy-3,5-ditert.-butylfenyl)(trispentafluorfenyl)borat. En foretrukket inert, uorganisk forbindelse for anvendelse ved denne utførelsesform er en tri(C₁₋₄-alkyl)aluminiumforbindelse.

Når katalysatormaterialet er fremstilt i heterogen eller understøttet form, anvendes det ved oppslemnings- eller gassfasepolymerisering. Som en praktisk begrensning finner oppslemningspolymerisering sted i flytende fortynningsmidler hvor polymerproduktet er hovedsakelig uløselig. Fortynningsmidlet for oppslemningspolymerisering er fortrinnsvis ett eller flere hydrokarboner med under 5 karbonatom. Hvis ønskelig kan mettede hydrokarboner så som etan, propan eller butan anvendes helt eller delvis som fortynningsmidlet. Likeledes kan α -olefinmonomeren eller en blanding av forskjellige α -olefin-monomerer anvendes helt eller delvis som fortynningsmidlet. Mest foretrukket omfatter i det minste en hovedandel av fortynningsmidlet α -olefin-monomeren eller -monomere som skal polymeriseres.

De individuelle bestanddeler samt de gjenvunne katalysatorkomponenter må til en hver tid beskyttes mot oksygen og fuktighet. Katalysatorkomponentene og katalysatorene må derfor fremstilles og gjenvinnes i en oksygen- og fuktighets-

fri atmosfære. Omsettingene utføres derfor fortrinnsvis i nærvær av en tørr, inert gass så som for eksempel nitrogen.

Polymeriseringen kan utføres som en satsvis eller kontinuerlig polymeriseringsprosess. En kontinuerlig prosess er foretrukket, i hvilket tilfelle katalysator, etylen, komonomer og eventuelt løsningsmiddel kontinuerlig tilføres til reaksjons-
 5 sonen, og polymerprodukt uttas kontinuerlig fra denne.

Uten at oppfinnelsens ramme på noen måte skal begrenses, er én måte til utførelse av en slik polymeriseringsprosess som følger: I en omrørt-tank-reaktor innføres monomerene som skal polymeriseres, kontinuerlig sammen med løsningsmiddel og et valgfritt kjedeoverføringsmiddel. Reaktoren inneholder en væskefase som hovedsakelig består av monomerer, sammen med eventuelt løsningsmiddel eller ytterligere fortynningsmiddel og oppløst polymer. Hvis ønskelig kan det også tilsettes en liten mengde av et «H»-gren-induserende dien så som norbornadien, 1,7-oktadien eller 1,9-dekadien. Katalysator og kokatalysator innføres kontinuerlig i reaktorens væskefase. Reaktortemperaturen og -trykket kan reguleres ved justering av forholdet mellom løsningsmiddel og monomer, katalysator-
 10 tilsettingshastigheten samt ved kjøle- eller varmespiraler, kapper eller begge. Polymeriseringshastigheten reguleres ved hjelp av hastigheten av katalysatortilsettingen. Etyleninnholdet i polymerproduktet bestemmes ved forholdet mellom etylen og komonomer i reaktoren, som reguleres ved manipulering av de respektive tilførselshastigheter for disse komponenter til reaktoren. Molekylvekten for polymerproduktet reguleres eventuelt ved regulering av andre polymeriseringsvariabler så som temperatur eller monomerkonsentrasjon eller ved hjelp av det tidligere nevnte kjedeoverføringsmiddel, så som en strøm av hydrogen som innføres i reaktoren, som velkjent på området. Reaktor-utløpsstrømmen bringes i kontakt med et
 20 katalysatornøytraliseringsmiddel så som vann. Polymerløsningen blir eventuelt oppvarmet, og polymerproduktet gjenvinnes ved vekkskylling av gassformige monomerer samt rest-løsningsmiddel eller -fortynningsmiddel ved redusert trykk og hvis nødvendig utførelse av ytterligere kondensering i utstyr så som en kondenserende ekstruderingsinnretning. Ved en kontinuerlig prosess er middel-oppholdstiden for katalysatoren og polymeren i reaktoren vanligvis fra 5 minutter til 8 timer, og fortrinnsvis fra 10 minutter til 6 timer. Ved anvendelse av en katalysator som innbefatter store mengder av hindret monovinyl-monomer, blir hindret monovinyl-homopolymer dannet av restmengder av monomeren i det vesentlige redusert.
 30

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan med fordel anvendes ved gassfase-kopolymerisering av olefiner. Gassfaseprosesser for polymerisering av olefiner, spesielt homopolymerisering og kopolymerisering av etylen og propylen, og kopolymerisering av etylen med høyere α -olefiner så som for eksempel 1-buten, 1-heksen og 4-metyl-1-penten er velkjent på området. Ved slike prosesser kan avkjøling av reaktoren tilveiebringes ved anvendelse av resirkuleringsgass, som ledes som en flyktig væske til sjiktet under tilveiebringelse av en fordampende kjøleeffekt. Den flyktige væske som anvendes i dette tilfelle, kan for eksempel være en flyktig inert væske, for eksempel et mettet hydrokarbon med 3-8, fortrinnsvis 4-6, karbonatomer. I det tilfelle hvor selve monomeren eller komonomeren er en flyktig væske (eller kan kondenseres under tilveiebringelse av en slik væske) kan denne tilføres til sjiktet under tilveiebringelse av en fordampende kjøleeffekt. Eksempler på olefinmonomerer som kan anvendes på denne måte, er olefiner inneholdende 3-8, fortrinnsvis 3-6 karbonatomer. Den flyktige væske fordampes i det varme fluidiserte sjikt under dannelse av gass som blandes med den fluidiserende gass. Hvis den flyktige væske er en monomer eller komonomer, vil den undergå en viss polymerisering i sjiktet. Den fordampede væske kommer så ut fra reaktoren som en del av den varme resirkuleringsgass, og kommer inn i kompresjons-/varmevekslerdelen av resirkuleringsløyfen. Resirkuleringsgassen avkjøles i varmeveksleren, og hvis temperaturen som gassen avkjøles til, er under duggpunktet, vil væske kondenseres fra gassen. Det er ønskelig at denne væske resirkuleres kontinuerlig til det fluidiserte sjikt. Det er mulig å resirkulere den kondenserte væske til sjiktet som væskedråper som bæres i resirkuleringsgassstrømmen. Denne prosessstype er for eksempel beskrevet i EP 89691; US 4 543 399; WO 94/25495 og US 5 352 749. En spesielt foretrukket metode for resirkulering av væsken til sjiktet er å separere væsken fra resirkuleringsgassstrømmen og gjeninnsprøyte denne væske direkte i sjiktet, fortrinnsvis under anvendelse av en metode som danner fine dråper av væsken i sjiktet. Denne prosessstype er beskrevet i BP Chemicals' WO 94/28032.

30 Polymeriseringsreaksjonen som finner sted i gassvirvelsjiktet, katalyseres ved kontinuerlig eller halvkontinuerlig tilsetning av katalysator. En slik katalysator kan være understøttet på et uorganisk eller organisk bærer materiale som beskrevet ovenfor.

Polymeren fremstilles direkte i det fluidiserte sjikt ved hjelp av katalysert kopolymerisering av monomeren og én eller flere komonomerer på de fluidiserte partikler av katalysator, understøttet katalysator eller prepolymer i sjiktet. Oppstart-
 ting av polymeriseringsreaksjonen fås ved anvendelse av et sjikt av for-dannede
 5 polymerpartikler, som fortrinnsvis er likt mål-polyolefinet, og kondisjonering av sjik-
 tet i henhold til teknikker som er velkjente på området. Slike fremgangsmåter an-
 vendes kommersielt i stor målestokk for fremstilling av høydensitets-polyetylen
 (HDPE), middeldensitets-polyetylen (MDPE), lineært lavdensitets-polyetylen
 (LLDPE) og polypropylen.

10 Den anvendte gassfaseprosess kan for eksempel være av den type hvor
 det anvendes et mekanisk omrørt sjikt eller et gass-virvelsjikt som polymerise-
 ringsreaksjonssone. Prosessen hvor polymeriseringsreaksjonen utføres i en verti-
 kal sylindrisk polymeriseringsreaktor inneholdende et virvelsjikt av polymerpartikler
 båret over en perforert plate, fluidiseringsgitteret, ved hjelp av en strømnings- eller
 15 fluidiseringsgass, er foretrukket.

Gassen som anvendes til fluidisering av sjiktet, omfatter monomeren eller
 monomere som skal polymeriseres, og tjener også som varmevekslingsmedium
 for fjerning av reaksjonsvarmen fra sjiktet. De varme gasser kommer ut av toppen
 av reaktoren, normalt via en avspenningssone, også kjent som en hastighetsre-
 20 duksjonssone, med videre tverrsnittsareal enn det fluidiserte sjikt, og hvor fine par-
 tikler som er oppfanget i gass-strømmen, har mulighet til å falle tilbake til sjiktet
 ved hjelp av tyngdekraften. Det kan også være fordelaktig å anvende en syklon til
 fjerning av ultrafine partikler fra den varme gass-strøm. Gassen blir så normalt re-
 sirkulert til sjiktet ved hjelp av en blåseinnetning eller kompressor og én eller flere
 25 varmevekslere under avdriving av polymeriseringsvarme-gassen. Den fremstilte
 polymer uttas kontinuerlig eller diskontinuerlig fra virvelsjiktet etter ønske.

Gassfaseprosessene som er egnet for utøvelse av denne oppfinnelse, er
 fortrinnsvis kontinuerlige prosesser som gir kontinuerlig tilførsel av reaktanter til
 reaktorens reaksjonssone og fjerning av produkter fra reaktorens reaksjonssone,
 30 hvorved det tilveiebringes et likevektsmiljø i makro-målestokk i reaktorens reak-
 sjonssone.

Det fluidiserte sjikt ved gassfaseprosessen drives typisk ved temperaturer
 på over 50°C, fortrinnsvis fra 60°C til 110°C, mer foretrukket fra 70°C til 110°C.

Molforholdet mellom komonomer og monomer som anvendes ved polymeriseringen, avhenger av den ønskede densitet for preparatet som fremstilles, og er 0,5 eller lavere. Ved fremstilling av materialer med et densitetsområde på fra 0,91 til 0,93, er det ønskelig at forholdet mellom komonomer og monomer er mindre enn 0,2, fortrinnsvis mindre enn 0,05, enda mer foretrukket mindre enn 0,02, og det kan til og med være mindre enn 0,01. Forholdet mellom hydrogen og monomer er typisk mindre enn 0,5, fortrinnsvis mindre enn 0,2, mer foretrukket mindre enn 0,05, enda mer foretrukket mindre enn 0,02, og det og kan til og med være mindre enn 0,01.

De ovenfor beskrevne områder for prosessvariabler er passende for gassfaseprosessen ifølge denne oppfinnelse og kan være egnet for andre prosesser som kan tilpasses til utførelsen av denne oppfinnelse.

En rekke patenter og patentsøknader beskriver gassfaseprosesser som kan tilpasses for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse, spesielt US-patenter 4 588 790, 4 543 399, 5 352 749, 5 436 304, 5 405 922, 5 462 999, 5 461 123, 5 453 471, 5 032 562, 5 028 670, 5 473 028, 5 106 804 og 5 541 270; EP-patentsøknader 659 773, 692 500; og PCT-patentsøknader WO 94/29032, WO 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032, WO 95/13305, WO 94/26793 og WO 95/07942.

Eksempler

En fagperson på området vil forstå at oppfinnelsen beskrevet i det foreliggende kan utføres i fravær av en hver komponent som ikke er spesifikt beskrevet. Følgende eksempler er tilveiebrakt som ytterligere illustrasjon av oppfinnelsen og må ikke forstås som begrensende. Dersom ikke annet er angitt, er alle deler og prosentandeler uttrykt på vektbasis.

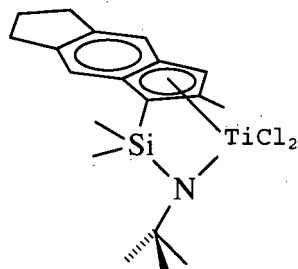
^1H - og ^{13}C -NMR-spektra registrert på et spektrometer av typen Varian XL (300 MHz) ble anvendt til identifisering av alle produkter. Krystallstrukturer av to strukturer ble også oppnådd. Tetrahydrofuran (THF), dietyleter, toluen og heksan ble anvendt etter leding gjennom doble kolonner påsatt aktivert aluminiumoksid og kobber/mangan-blandetmetalloksid-katalysator (leveres fra Engelhard Corp.). Forbindelsene $n\text{-BuLi}$, dimetyldiklorsilan og indan ble alle anvendt som anskaffet fra

Aldrich Chemical Company. Alle synteser ble utført under tørr nitrogenatmosfære under anvendelse av en kombinasjon av hanskeboks og høyvakuum-teknikker.

Eksempel 1

Syntese av: diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titandiklorid

5

1a) Fremstilling av 5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-on

Indan (59,0876 g, 0,5000 mol) og 2-bromisobutyrylbromid (114,9493 g, 0,5000 mol) ble omrørt i CH_2Cl_2 (500 ml) ved 0°C mens AlCl_3 (201,36 g, 1,5101 mol) ble tilsatt langsomt som et fast stoff under en nitrogenstrøm. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 6 timer ved $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Etter reaksjons-tidsrommet ble blandingen helleet over is og fikk stå og bunnfelles i 16 timer. Blandingene ble deretter dekantert i en separasjonstrakt, og de gjenværende salter ble vasket godt med CH_2Cl_2 . Den organiske fase ble deretter fraskilt og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av en mørk olje. Vakuumdestillering ga isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (82,43g, 88,5%).

1b) Fremstilling av s-indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl

5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-on (40,00 g, 0,2148 mol) ble omrørt i dietyleter (150 ml) ved 0°C under nitrogen mens NaBH_4 (8,12 g, 0,2148 mol) som EtOH (100 ml) ble langsomt tilsatt. Blandingene fikk deretter stå og omrøres i 16 timer ved $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen helleet på is, og blandingen ble surgjort ved anvendelse av vandig 1 M HCl-løsning. Den organiske fraksjon ble deretter vasket med 1 M HCl (2 x 100 ml). De flyktige forbindelser ble deretter fjernet fra løsningen, og residuet ble gjenoppløst i benzen og kokt under tilbakebøp med p-toluensulfonsyre (0,11 g) ved anvendelse av et Dean-Stark-

apparat i 5 timer. Blandingen ble deretter ekstrahert ved anvendelse av 1 M NaH-CO₃ (2 x 100 ml). Den organiske fase ble fraseparert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som et hvitt krystallinsk fast stoff (28,36 g, 77,6%).

5 1c) Fremstilling av (1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)litium

s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl (25,000 g, 0,14684 mol) ble omrørt i heksan (400 ml) mens nBuLi (0,17621 mol, 70,48 ml 2,5 M oppløsning i heksan) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer, og i løpet av dette tidsrom ble det utfelt et faststoff. Etter reaksjonstidsrommet ble
10 blandingen filtrert, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som et blekgult faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (24,3690 g, 94,2%).

1d) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamin

15 (1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)litium (25,0 g, 0,1419 mol) i THF (200 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av dimetylsilyl(t-butylamino)-klorid (23,518 g, 0,1419 mol) i THF (250 ml) i løpet av et tidsrom på 1 time. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 20 timer. Etter reaksjons-tidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av
20 heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en rød gul olje (37,55 g, 88,0%).

1e) Fremstilling av dilitium-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamid

25 N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamin (8,00 g, 0,2671 mol) ble omrørt i heksan (110 ml) mens nBuLi (0,05876 mol, 23,5 ml 2,5 M oppløsning i heksan) ble tilsatt dråpevis. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble det ønskede produkt isolert som et lysegult faststoff ved hjelp av filtrering, og dette ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (6,22 g, 75%).

1f) Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

Dilitium-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamid (4,504 g, 0,01446 mol) i THF (40 ml) ble tilsatt dråpevis til
 5 en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5,359 g, 0,001446 mol) i THF (100 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 1 time. PbCl_2 (2,614 g, 0,000940 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjons-
 tidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og ble residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt
 10 residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan, og det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et rødt faststoff (3,935 g, 65,0%). Figur 1 er røntgenkrystall-strukturen av dette kompleks.

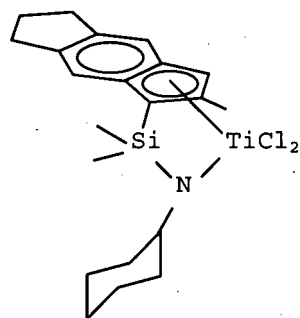
Eksempel 2

Syntese av: dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dime-
 15 tylsilyl-(2-metyl-s-indacenyyl)(t-butylamid)titandimetyl

Diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan(1f)) (0,450 g, 0,00108 mol) ble om-
 rørt i dietyleter (30 ml) mens MeMgBr (0,00324 mol, 1,08 ml 3,0 M oppløsning i
 20 dietyleter) ble langsomt tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 30 minutter. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et fast stoff (0,368 g, 90,6%).

Eksempel 3

Syntese av: diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-s-indacenyl)(cykloheksyl-amid)titandiklorid



5

3a) Fremstilling av klordimetyl(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silan

1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)litium (1c)) (24,369 g, 0,13831 mol) i THF (100 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av Me_2SiCl_2 (89,252 g, 0,69155 mol) i THF (150 ml). Denne blanding fikk deretter stå og omrøres ved 20-25 °C i 5 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et varmhvitt krystallinsk faststoff (31,1451 g, 85,7%).

10

3b) Fremstilling av N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamin

15

Klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silan (5,67 g, 0,0216 mol) ble omrørt i heksan (50 ml) mens NEt_3 (2,18 g, 0,0216 mol) og cykloheksyl-amin (2,13 g, 0,0216 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (6,62 g, 94,3%).

20

3c) Fremstilling av [N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium

N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)silanamin (6,67 g, 0,02048 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens nBuLi (0,04302 mol, 21,51 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble det ønskede produkt isolert som et faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (7,23 g; produktet inneholdt fremdeles residual-heksan).

3d) Fremstilling av diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium (7,23 g, 0,0214 mol) ble langsomt tilsatt som et fast stoff til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (7,93 g, 0,0214 mol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 30 minutter. PbCl_2 (3,80 g, 0,0136 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i 1 ytterligere time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan, og det ønskede produkt ble isolert ved hjelp av filtrering som et fast stoff (3,71 g, 39,2%).

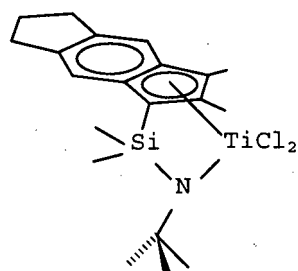
20 Eksempel 4

Syntese av: dimetyl-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-s-indacenyl)(cykloheksyl-amid)titandimetyl

Diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (0,400 g, 0,00904 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,0181 mol, 0,60 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) ble tilsatt langsomt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et fast stoff (0,309 g, 85,1%).

Eksempel 5

Syntese av: diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl(2,3-dimetyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titandiklorid



5

5a) Fremstilling av s-indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6,7-dimetyl

s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl (36,0647 g, 0,2118 mol) ble omrørt i heksan mens nBuLi (0,230 mol, 115,0 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og det hvite faststoff ble oppløst på nytt i THF (100 ml), og dette ble tilsatt dråpevis til en blanding av MeI (51,3673 g, 0,3619 mol) i THF (75 ml) ved 0 °C. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer ved 20-25 °C. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en blekgul olje (36,8503 g, 94,4%).

15

5b) Fremstilling av (1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)litium

s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6,7-dimetyl (15,00 g, 0,08140 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens nBuLi (0,0895 mol, 35,800 ml 2,5 M oppløsning i heksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble faststoffet oppsamlet ved hjelp av filtrering med sug som et lyst gulbrunt pulver, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (9,27 g, 60,0%).

20

5c) Fremstilling av klordimetyl(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)silan

(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)litium (9,27 g, 0,04874 mol) i THF (90 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av Me_2SiCl_2 (18,90 g, 0,1463 mol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk deretter stå og omrøres ved 20-25 °C i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en oransje/brun olje (10,35 g, 76,7%).

10 5d) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)-silanamin

Klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)-silan (3,537 g, 0,01217 mol) ble omrørt i heksan (50 ml) mens NEt_3 (1,94 g, 0,01916 mol) og t-butylamin (1,12 g, 0,01533 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en lysegul olje (3,537 g, 88,6%).

5e) Fremstilling av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N-dilitium

N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)silanamin (3,461 g, 0,01107 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens $n\text{BuLi}$ (0,02325 mol, 14,5 ml 1,6 M oppløsning i heksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og det ønskede produkt ble isolert som et oransje glass-aktig faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (3,853 g, produktet inneholdt fremdeles heksan).

5f) Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-eta.]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-3-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N-dilitium (0,500 g, 0,01536 mol) ble langsomt til-

satt som et fast stoff til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0,455 g, 0,001229 mol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (0,205 g, 0,0007374 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt i en kjøleinnretning i 72 timer. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et fast stoff (0,196 g, 49,1%).

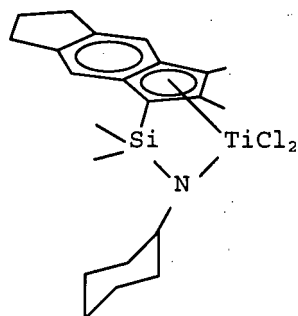
Eksempel 6

- 10 Syntese av: dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2,3-dimetyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titandimetyl

- 15 Diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-eta.)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (0,433 g, 0,001006 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,002012 mol, 0,67 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et oransje-rødt fast stoff (0,347 g, 88,5%).

- 20 Eksempel 7

Syntese av: diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2,3-dimetyl-s-indacenyl)(cykloheksylamid)titandiklorid



7a) Fremstilling av N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl) silanamin

Klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)silan (5,00 g, 0,01806 mol) ble omrørt i heksan (80 ml) mens NEt_3 (3,29 g, 0,03251 mol) og t-cykloheksylamin (1,81 g, 0,01824 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (5,55 g, 90,9%).

7b) Fremstilling av [N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]dilitium

N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl)silanamin (5,30 g, 0,01570 mol) ble omrørt i heksan (75 ml) mens n-BuLi (0,03454 mol, 13,8 ml 2,5 M oppløsning i heksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 72 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble heksanet dekantert bort, og de flyktige forbindelser ble fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som et oransje glassaktig faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (5,56 g, 99,9%).

7c) Fremstilling av diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]dilitium (0,500 g, 0,01428 mol) ble langsomt tilsatt som et fast stoff til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0,529 g, 0,001428 mol) i THF 50 ml. Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (0,317 g, 0,001142 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt i en kjøleinnretning i 72 timer. Det ønskede produkt ble deretter isolert som et fast stoff ved hjelp av filtrering (0,259 g, 43,8%).

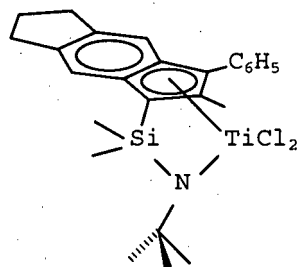
Eksempel 8

Syntese av: dimetyl-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl(2,3-dimetyl-s-indacenyl)(cykloheksylamid)titandimetyl

- 5 Diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-eta.)-1,5,6,7-tetrahydro-2,3-dimetyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (0,300 g, 0,0006588 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,001447 mol, 0,48 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og
10 filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et oransje faststoff (0,249 g, 91,2%).

Eksempel 9

- Syntese av: diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titandiklorid
- 15

9a) Fremstilling av s-indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl-7-fenyl

- s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl (1b)), (20,00 g, 0,0174 mol) ble omrørt i dietyleter (200 ml) ved 0 °C under nitrogen mens PhMgBr (0,150 mol, 50,00 ml
20 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Blandingen fikk deretter stå og omrøres ved 20-25°C i 3 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen bråavkjølt ved at den ble hellet over is. Blandingen ble deretter surgjort (pH=1) med vandig HCl og omrørt kraftig i 30 minutter. Den organiske fase ble deretter fraskilt og vasket med H₂O (2 x 100 ml) og deretter tørket over MgSO₄. Filtrering, fulgt av
25 fjerning av de flyktige forbindelser, resulterte i isolasjon av en blekgul olje. Det øn-

skede produkt ble isolert som et hvitt faststoff etter omkrystallisering av den gule olje fra heksan ved 0°C (18,90 g, 71,4%).

9b) Fremstilling av (6-metyl-7-fenyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacenyl)litium

s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-6-metyl-7-fenyl (18,90 g, 0,07672 mol) ble
5 omrørt i heksan (200 ml) mens nBuLi (0,10 mol, 50,00 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble faststoffet oppsamlet ved hjelp av filtrering med sug, som et varmhvitt pulver, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (17,8305 g, 92,1%).

10 9c) Fremstilling av klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silan

(6-Metyl-7-fenyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacenyl)litium (17,8305 g, 0,07068 mol) i THF (50 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av Me₂SiCl₂ (21,3694 g, 0,1656 mol) i THF (100 ml) ved 0 °C. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres
15 ved 20-25 °C i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en viskøs gul olje (23,0231 g, 96,1%).

20 9d) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin

Klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silan (5,3483 g, 0,01578 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens NEt₃ (2,2579 g, 0,02231 mol) og t-butylamin (1,9898 g, 0,02721 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 24 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige
25 forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (5,4118 g, 91,3%).

9e) Fremstilling av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium

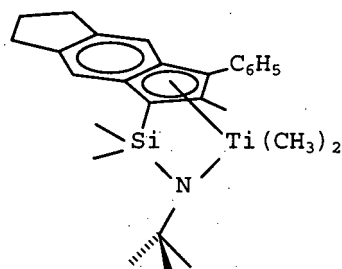
N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin (5,4118 g, 0,01441 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens nBuLi (0,032 mol, 16,00 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjons-tidsrommet ble det ønskede produkt isolert som et blekgult faststoff ved hjelp av filtrering, og dette ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (5,2255 g, 93,6%).

9f) Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium (5,2255 g, 0,01349 mol) i THF (50 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,9975 g, 0,01349 mol) i THF (100 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (1,9286 g, 0,006935 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt til $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et rødt krystallinsk faststoff (2,7804 g, 41,9%).

Eksempel 10

Syntese av: dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titandimetyl

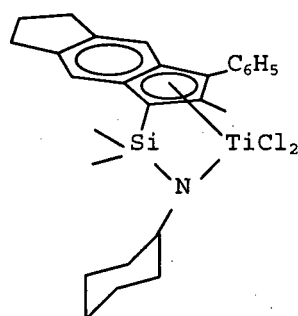


Fremstilling av dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titanium

Diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan(0,6774 g, 0,001376 mol) ble
 5 omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,002760 mol, 0,92 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et klebrig gulrødt residuum (0,4965 g, 79,9%).

10 Eksempel 11

Syntese av: diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)(cykloheksylamid)titandiklorid



15 11a) Fremstilling av N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)-silanamin

Klordinmetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)-silan (9c) (5,5340 g, 0,01633 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens NEt₃ (2,9673 g, 0,02932 mol) og cykloheksylamin (1,6373 g, 0,01651 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 24 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (5,8969 g, 89,9%).
 20

11b) Fremstilling av [N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium

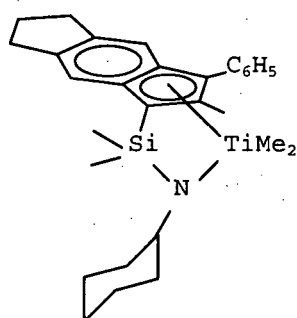
N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin (5,8969 g, 0,01468 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens nBuLi (0,032 mol, 16,00 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en klebrig utfelning. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet og det resulterende blekgule faststoff oppslemmet i kaldt heksan. Etter reaksjonstidsrommet ble faststoffet oppsamlet ved hjelp av filtrering med sug, som et gult pulver, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (5,3101 g, 87,5%).

11c) Fremstilling av diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium (5,3103 g, 0,01284 mol) i THF (50 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,7570 g, 0,01284 mol) i THF 100 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (1,8896 g, 0,006795 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk stå og omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt til $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et rødt krystallinsk faststoff (3,0765 g, 46,2%).

Eksempel 12

Syntese av: dimetyl-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(2-metyl-3-fenyl-s-indacenyl)(cykloheksylamid)titandimetyl



5

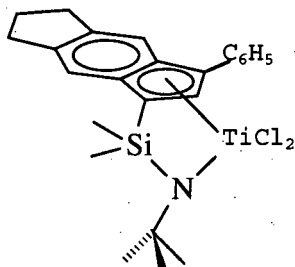
Diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (0,7164 g, 0,001382 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,002760 mol, 0,92 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et klebrig gulrødt residuum (0,5102 g, 77,3%).

10

Eksempel 13

Syntese av: diklor-[N-(1,2-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(3-fenyl-s-indacen-1-yl)(t-butylamid)titandiklorid

15



13a) Fremstilling av s-hydrindacen-1(2H)-on-3,5,6,7-tetrahydro

Indan (94,00 g, 0,7954 mol) og 3-klorpropionylklorid (100,99 g, 0,7954 mol) ble omrørt i CH_2Cl_2 (300 ml) ved 0 °C mens AlCl_3 (130,00 g, 0,9750 mol) langsomt ble tilsatt under en nitrogenstrøm. Blandingen fikk deretter stå og omrøres ved 20-25°C i 2 timer. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet. Blandingen ble deretter avkjølt til 0°C, og konsentrert H_2SO_4 (500 ml) ble langsomt tilsatt, hvorved man fikk dannelse av en utfelning. Blandingen fikk deretter stå under nitrogen i 16 timer ved 20-25°C. Blandingen ble så oppvarmet til 90 °C under omrøring. Etter 2 timer ble det tilsatt knust is, og blandingen ble agitert. Blandingen ble deretter overført til et begerglass og vasket med H_2O og dietyleter. Fraksjonene ble filtrert og blandet. Blandingen ble ekstrahert med H_2O (2 x 200 ml). Den organiske fase ble deretter fraskilt og de flyktige forbindelser fjernet. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av omkrystallisering fra heksan ved 0 °C som blekgule krystaller (22,36 g, 16,3%).

13b) Fremstilling av s-indacen-1,2,3,5-tetrahydro-7-fenyl

s-Hydrindacen-1(2H)-on-3,5,6,7-tetrahydro (12,00 g, 0,06967 mol) ble omrørt i dietyleter (200 ml) ved 0°C mens PhMgBr (0,105 mol, 35,00 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer ved 20-25 °C. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen bråavkjølt ved at den ble helt over is. Blandingen ble deretter surgjort ($\text{pH}=1$) med HCl og omrørt kraftig i 2 timer. Den organiske fase ble deretter fraskilt og vasket med H_2O (2 x 100 ml) og deretter tørket over MgSO_4 . Filtrering, fulgt av fjerning av de flyktige forbindelser, resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en mørk olje (14,68 g, 90,3%).

13c) Fremstilling av (7-fenyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacenyl)lithium

s-Indacen-1,2,3,5-tetrahydro-7-fenyl (14,68 g, 0,06291 mol) ble omrørt i heksan (150 ml) mens nBuLi (0,080 mol, 40,00 ml 2,0 M oppløsning i sykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble faststoffet oppsamlet ved hjelp av filtrering med sug, som et gult faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (12,2075 g, 81,1%).

13d) Fremstilling av klordimetyl(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silan

(7-fenyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacenyl)litium (12,2075 g, 0,05102 mol) i THF (50 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av Me_2SiCl_2 (19,5010 g, 0,1511 mol) i THF (100 ml) ved 0 °C. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres ved 20-
 5 25 °C i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (15,1492 g, 91,1%).

13e) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin

10 Klordimetyl-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)-silan (10,8277 g, 0,03322 mol) ble omrørt i heksan (150 ml) mens NEt_3 (3,5123 g, 0,03471 mol) og t-butylamin (2,6074 g, 0,03565 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 24 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en tykk
 15 rød gul olje (10,6551 g, 88,7%).

13f) Fremstilling av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]dilitium

N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin (10,6551 g, 0,02947 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens $n\text{BuLi}$
 20 (0,070 mol, 35,00 ml 2,0 M oppløsning i sykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer, og i løpet av dette tidsrom brøt intet salt ut av den mørkerøde løsning. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og residuet ble vasket hurtig med heksan (2 x 50 ml). Det mørkerøde residuum ble deretter pumpet tørt og anvendt uten ytterligere rensning
 25 eller analyse (9,6517 g, 87,7%).

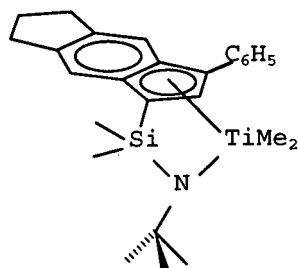
13g) Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat(2)-N]-titan

[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]dilitium (4,5355 g, 0,01214 mol) i THF (50 ml) ble

tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,5005 g, 0,01214 mol) i THF (100 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (1,7136 g, 0,006162 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt til 0 °C. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et rød-brunt krystallinsk faststoff (2,5280 g, 43,5%). Figur 2 er røntgenkrystallstrukturen av komplekset.

10 Eksempel 14

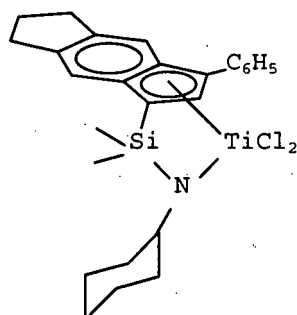
Syntese av dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl(3-fenyl-s-indacen-1-yl)(t-butylamid)titandimetyl



15 Diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat(2)-N]-titan (0,4970 g, 0,001039 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,0021 mol, 0,70 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjons-tidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et gyllengult faststoff (0,4546 g, 66,7%).

Eksempel 15

Syntese av diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl(3-fenyl-s-indacen-1-yl)-(cykloheksylamid)titandiklorid



5

15a) Fremstilling av N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)-silanamin

Klordimetyl(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)-silan (3,8523 g, 0,01182 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens NEt_3 (1,5136 g, 0,01496 mol) og
 10 cykloheksylamin (1,2107 g, 0,01221 mol) ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 24 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (4,3313 g, 94,5%).

15b) Fremstilling av [N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium

N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin (4,3313 g, 0,01117 mol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens $n\text{BuLi}$ (0,024 mol, 12,00 ml 2,0 M oppløsning i cykloheksan) langsomt ble tilsatt. Denne
 20 blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en klebrig utfelning. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet og det resulterende blekgule faststoff oppslemmet i kaldt heksan. Etter reaksjonstidsrommet ble faststoffet oppsamlet ved hjelp av filtrering med sug som et rødt krystallinsk pulver, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (5,3101 g, 87,5%).

13c) Fremstilling av diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan

[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1,2,3,4,5- η -1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-dilitium (4,2135 g, 0,01055 mol) i THF (50 ml) ble
 5 tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (3,9085 g, 0,01055 mol) i THF (100 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (1,5373 g, 0,005529 mol) ble deretter tilsatt, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt
 10 residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt til 0 °C. Det ønskede produkt ble deretter isolert ved hjelp av filtrering som et rød-brunt krystallinsk faststoff (2,7655 g, 52,0%).

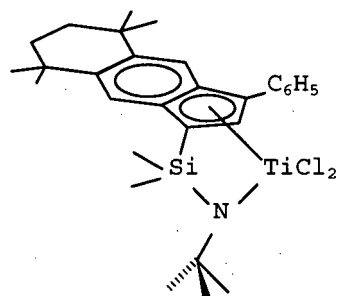
Eksempel 16

Syntese av dimetyl-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl(3-fenyl-s-indacen-1-yl)(cykloheksylamid)titandimetyl

Diklor-[N-(cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat(2)-N]-titan (0,5581 g, 0,001106 mol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (0,0022 mol, 0,74 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter)
 20 ter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding ble deretter omrørt i 1 time. Etter reaksjons-tidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et gulrødt residuum (0,2118 g, 41,3%).

Eksempel 17

Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan (også kjent som dimetylsilyl(η⁵-3-fenyl-s-5,5,8,8-tetrametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titandiklorid

17a) Fremstilling av 2,3,5,7-tetrahydro-5,5,7,7-tetrametyl-1H-benz(f)inden-1-on

En oppløsning av 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametylnaftalen (56g, 0,29 mol) og 3-klorpropionylklorid (37,5g, 0,29 mol) i metylenklorid (50 ml) ble tilsatt til en omrørt oppløsning av aluminiumklorid (39,9g, 0,3mol) i metylenklorid (200 ml). Blandingen ble omrørt ved 20-25 °C i 2 timer og hellet i isvann. Metylenklorid-fasen ble fraseparert og tørket over magnesiumsulfat og de flyktige forbindelser fjernet, hvorved man fikk en olje (80 g). Oljen ble tilsatt til en omrørt oppløsning av konsentrert svovelsyre (300 ml), og dette ble oppvarmet til 70°C i 5 timer og deretter til 80°C i 5 timer. Reaksjonsblandingen ble hellet i vann og ekstrahert med metylenklorid (200 ml). Metylenklorid-fasen ble tørket over magnesiumsulfat og de flyktige forbindelser fjernet. Residuet ble oppslemmet i varmt heksan og filtrert, hvorved man fikk produktet som et gult faststoff (utbytte 2 g, 3%).

17b) Fremstilling av 5,6,7,8 -tetrahydro-5,6,7,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inden

2,3,5,7-tetrahydro-5,5,7,7-tetrametyl-1H-benz(f)inden-1-on (1,74g, 0,09 mol) ble oppløst i tetrahydrofuran (50ml) og behandlet med en oppløsning av fenyl-magnesiumbromid (10ml 1M oppløsning i THF) og fikk stå og omrøres i 1 time ved romtemperatur. Reaksjonsblandingen ble hellet i vann og ekstrahert med benzen. Benzenfasen ble fraseparert og tørket over magnesiumsulfat.

p-Toluensulfonsyre (0,05 g) ble tilsatt til benzenløsningen og kokt under tilbaketilbake i 2 timer. Reaksjonsblandingen ble brakt i kontakt med 5% vandig natriumbikarbonat-løsning. Benzenfasen ble fraseparert og tørket over vannfritt magnesiumsulfat, og de flyktige forbindelser ble fjernet, hvorved man fikk produktet som en olje
 5 (1,8 g, 62%).

17c) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanamin

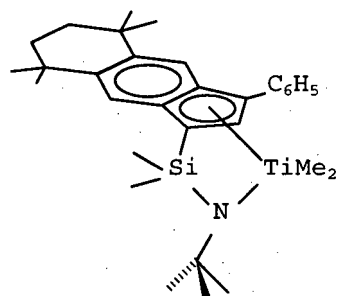
5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8,-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inden (0,7270 g, 0,002404 mol) ble omrørt i heksan (50 ml) mens nBuLi (0,0026 mol, 1,04 ml 2,5 M
 10 oppløsning i heksan) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk stå og omrøres i 6 timer. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet og residuet gjenoppløst i THF (30 ml) og tilsatt dråpevis til en oppløsning av dimetylsilyl(t-butylamino)klorid (0,4917 g, 0,002967 mol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet
 15 resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en blekgul olje, som ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (1,0037 g, 96,7%).

17d) Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan

20 N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)-silanamin (1,0037 g, 0,002325 mol) ble omrørt i heksan (50 ml) mens n-BuLi (0,00475 mol, 1,90 ml 2,5 M oppløsning i heksan) ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. De flyktige forbindelser ble deretter fjernet fra blandingen, og det gule residuum ble oppløst i THF (25 ml) og
 25 tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0,8616 g, 0,002325 mol). Denne blanding fikk stå og omrøres i 2 timer. PbCl_2 (0,3678 g) ble deretter tilsatt. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter gjenoppløst i heksan og filtrert på
 30 nytt. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et mørkt residuum (0,7400 g, 58,0%).

Eksempel 18

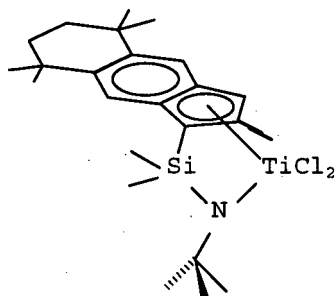
Fremstilling av dimetyl-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5- η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan (også kjent som dimetylsilyl-(η^5 -3-fenyl-s-5,5,8,8-tetrametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titandimetyl



Diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5- η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan(0,7400 g, 0,001349 mol) ble omrørt i dietyleter (75 ml) mens MeMgBr (0,0027 mol, 0,90 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i én time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som et mørkt faststoff (0,5568 g, 81,3%).

Eksempel 19

Fremstilling av diklor-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan (også kjent som dimetylsilyl(η⁵-s-2,5,5,8,8-pentametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titan

19a) Fremstilling av 1,1',4,4'-tetrametyl-2,3-dihydronafhalen

Benzen (500 ml) og 2,3-dimetyl-2,3-butandiol (50,00 g, 341,9 mmol) ble avkjølt i et isbad mens fast AlCl_3 (100,30 g, 752,24 mmol) langsomt ble tilsatt i løpet av et tidsrom på 30 minutter under en nitrogenstrøm ved 25 °C. Blandingen ble omrørt ved 25°C i 30 minutter og deretter oppvarmet til 50°C i 1 time. Gasskromatografi ble anvendt til overvåking av fullførelse av reaksjonen. Etter fullførelse av reaksjonen ble blandingen dekantert over knust is, hvorved det ble tilbake en liten mengde av den oljeaktige fase med høyere densitet. Den dekanterte del ble overført til en ekstraksjonstrakt og vasket med 1 M HCl (1 x 200 ml), mettet NaHCO_3 (2 x 200 ml) og H_2O (1 x 200 ml). Den organiske fraksjon ble deretter tørket over MgSO_4 . Blandingen ble deretter filtrert og de flyktige forbindelser fjernet fra filtratet, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som en klar fargeløs olje (53,10 g, 82,5% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d 1,31 (s, 12 H), 1,71 (s, 4 H), 7,1-7,4 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): d 31,67, 34,19, 35,09, 125,50, 126,45, 144,76.

GC-MS Beregnet for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ 188,16; funnet 188,10.

19b) Fremstilling av 2,3,5,7-Tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-on

1,1',4,4'-Tetrametyl-2,3-dihydronaftalen (30,00 g, 159,3 mmol) og 2-brom-isobutyrylbromid (36,62 g, 159,3 mmol) ble omrørt i CH_2Cl_2 (500 ml) ved 0°C mens fast AlCl_3 (48,86 g, 366,4 mmol) langsomt ble tilsatt under en nitrogenstrøm i løpet av 30 minutter. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer ved 20°C . Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen hellet på knust is. Den organiske fase ble deretter fraskilt og vasket med 1M HCl (1 x 200 ml), mettet NaHCO_3 (1 x 200 ml) og H_2O (1 x 200 ml). Den organiske fraksjon ble deretter tørket over MgSO_4 og filtrert, og de flyktige forbindelser ble fjernet, hvorved man fikk isolasjon av et mørkt krystallinsk residuum. Omkrystallisering fra dietyleter (0°C) resulterte i isolasjon av

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d 1,2-1,4 (m, 15 H), 1,71 (s, 4 H), 2,6-2,7 (m, 2 H), 3,34 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 17,6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7 \text{ Hz}$, 1 H), 7,41 (s, 1 H), 7,76 (s, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): d 16,50, 31,98, 32,09, 32,14, 34,58, 34,84, 35,25, 42,30, 121,92, 124,18, 133,85, 144,77, 149,94, 152,94, 209,05.

GC-MS Beregnet for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ 256,18; funnet 256,15.

19c) Fremstilling av 5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden

(2,3,5,7-Tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-on (14,89 g, 58,08 mmol) og NaBH_4 (2,21 g, 58,5 mmol) ble omrørt i dietyleter (200 ml) ved 0°C mens etanol (100 ml) langsomt ble tilsatt. Denne blanding fikk oppvarmes langsomt til romtemperatur og ble deretter omrørt ved romtemperatur over natten. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen hellet på knust is og surgjort med HCl . Den organiske fase ble deretter fraskilt og vasket med 1M HCl (1 x 100 ml). De flyktige forbindelser ble deretter fjernet fra den organiske fase, og residuet ble kokt under tilbakeløp i benzen (300 ml) med *p*-toluensulfonsyre (0,12 g) ved anvendelse av et Dean-Stark-apparat inntil det ikke ble utviklet mer H_2O . Blanding ble deretter vasket med 1 M NaHCO_3 (2 x 100 ml), og de flyktige forbindelser ble fjernet fra den organiske fase, hvorved man fikk isolasjon av en gul olje. Omkrystallisering fra MeOH (0°C) ga det ønskede produkt som varmhvite krystaller (10,37 g, 74,3% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d 1,43 (s, 12 H), 1,82 (s, 4 H), 2,24 (s, 3 H), 3,36 (s, 2 H), 6,54 (s, 1 H), 7,33 (s, 1 H), 7,45 (s, 1 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): d 16,94, 32,25, 34,44, 35,46, 42,44, 117,33, 121,21, 126,80, 139,89, 140,52, 142,55, 143,46, 145,20

5 GC-MS Beregnet for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ 240,19; funnet 240,15

19d) Fremstilling av 5,6,7,8-Tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden, litiumsalt

5,6,7,8-Tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden (3,103 g, 10 12,91 mmol) ble omrørt i heksan (75 ml) mens n-BuLi (12,91 mmol, 5,16 ml 2,5 M oppløsning i heksan) ble tilsatt dråpevis. Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en utfelning. Utfelningen ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med heksan og tørket under vakuum. Dette produktet ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (2,087 g, 15 65,6% utbytte).

19e) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1,1-dimetyl-1-(2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanamin

En oppløsning av 5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden, liti- 20 umsalt (3,372 g, 13,69 mmol) i THF (25 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av N-(*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)amin (3,403 g, 20,53 mmol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk deretter stå og omrøres i 16 timer. Deretter ble de flyktige forbindelser fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje 25 (5,049 g, 99,8% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): d -0,30 (s, 3 H), 0,19 (s, 3 H), 1,05 (s, 9 H), 1,32 (s, 3 H), 1,34 (s, 3 H), 1,40 (s, 3 H), 1,46 (s, 3 H), 1,70 (m, 4 H), 2,16 (s, 3 H), 3,19 (s, 1 H), 6,57 (s, 1 H), 7,41 (s, 1 H), 7,53 (s, 1 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ -0,32, 1,45, 18,15, 32,53, 32,75, 33,77, 34,50, 34,60, 30 35,91, 49,44, 50,28, 117,60, 121,53, 126,06, 139,00, 141,47, 143,18, 143,61, 147,13

19f) Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1,1-dimetyl-1-(2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanamin, dilitiumsalt

N-(1,1-Dimetyletyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1,1-dimetyl-1-(2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanamin (5,049 g, 13,66 mmol) ble omrørt i heksan (75 ml) mens n-BuLi (29,08 mmol, 14,54 ml 2,0 M oppløsning i sykloheksan) ble tilsatt dråpevis. Etter 2 timer var denne blandingen klar og gul, men var blitt meget viskøs. Dietyleter (10 ml) ble tilsatt til blandingen, hvorved man fikk en reduksjon i løsningsviskositet og utfelning av et gult faststoff. Denne blandingen fikk omrøres over natten. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som et fint gult pulver, som ble vasket med heksan, tørket under vakuum og anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (4,135 g, 79,3% utbytte).

19g) Fremstilling av diklor-(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a-n)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat(2)-N)titan

N-(1,1-dimetyletyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1,1-dimetyl-1-(2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanamin, dilitiumsalt (4,135 g, 10,84 mmol) i THF (25 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,016 g, 10,84 mmol) i THF (75 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 1 time. PbCl_2 (1,507 g, 5,420 mmol) ble deretter tilsatt som faststoff, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Toluenet ble deretter fjernet og residuet oppslemmet i heksan og filtrert. Faststoffet ble tørket under vakuum, hvorved man fikk isolasjon av det ønskede produkt som et dyprødt mikrokrySTALLINSK faststoff (4,184 g, 79,0% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,47 (s, 3 H), 0,71 (s, 3 H), 1,21 (s, 3 H), 1,25 (s, 3 H), 1,28 (s, 3 H), 1,33 (s, 3 H), 1,36 (s, 3 H), 1,56 (m, 4 H), 2,21 (s, 3 H), 6,78 (s, 1 H), 7,46 (s, 1 H), 7,78 (s, 1 H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 4,92, 5,35, 19,40, 32,35, 32,71, 32,97, 34,89, 35,04, 61,88, 149,76, 121,62, 123,39, 124,76, 133,43, 135,38, 144,75, 146,87, 148,74

HRMS (EI, M^+) Beregnet for $C_{24}H_{37}Cl_2NSiTi$ 485,15518; funnet 485,1552

Eksempel 20

Fremstilling av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5- η)(5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat-(2)-N]-titandimetyl (også
 5 kjent som dimetylsilyl-(η^5 -s-2,5,5,8,8-pentametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titandimetyl)

MeMgBr (1,98 mmol, 0,66 ml 3,0 M oppløsning i dietyleter) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat-(2)-
 10 N)titan (0,439 g, 0,900 mmol) i dietyleter (50 ml). Denne blanding fikk stå og omrøres i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige forbindelser fjernet og residuet ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolasjon av det ønskede produkt som en gul olje (0,326 g, 81,2% utbytte).

Eksempel 21

15 Fremstilling av 1,3-pentadien [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5- η)(5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat-(2)-N]-titan (også kjent som dimetylsilyl-(η^5 -s-2,5,5,8,8-pentametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titan-1,3-pentadien)

Diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat-(2)-N)titan (0,600 g,
 20 1,24 mmol) ble oppløst i 50 ml heksan. Reaksjonsblandingen ble brakt til forsiktig tilbakeløp. Til denne oppløsning ble det tilsatt 0,62 ml (6,2 mmol) piperylen på én gang, fulgt av tilsetning av *n*-BuMgCl (2,60 mmol, 1,3 ml 2,0 M oppløsning i dietyleter). Blandingen ble kokt under tilbakeløp i 1½ time. Etter avkjøling til romtemperatur ble reaksjonsblandingen filtrert gjennom en fritte med middels størrelse,
 25 og oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, hvorved 0,401 g av det ønskede produkt var tilbake som et mørkegrønt viskøst faststoff. Utbyttet var 68%.

Eksempel 22

Fremstilling av 2,4-heksadien-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dime-tylsilyl-(2-metyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titan-2,4-heksadien)

- 5 (t-Butylamid)dimetyl-(η^5 -2-metyl-s-indacen-1-yl)silantitandiklorid (eksem-
pel 1)) (0,300 gram, 0,72 mmol) suspenderes i 50 ml cykloheksan i en 100 ml
rundbunnet kolbe. Ti ekvivalenter av 2,4-heksadien (0,822 ml, 7,21 mmol) tilsettes
til kolbens innhold, fulgt av 2¼ ekvivalenter av en 2,0 M Et₂O-løsning av n-BuMgCl
(0,81 ml, 1,62 mmol). Kolben utstyres med kondensator, og reaksjonsblandingen
10 oppvarmes til tilbakeløp i 1 time. Etter avkjøling fjernes flyktige forbindelser under
reduisert trykk, hvorved det blir tilbake et residuum, som deretter ekstraheres med
heksan og filtreres gjennom et diatoméjord-filter (Celite™) på en 10-15 mm glass-
fritte. Heksanet fjernes under redusert trykk, hvilket gir 0,29 gram (g) av et brunt
oljeaktig faststoff som det ønskede produkt (ekvivalent til et utbytte på 94%).

15

Eksempel 23

Fremstilling av 1,3-pentadien-[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dime-tylsilyl-(2-metyl-s-indacenyl)(t-butylamid)titan-1,3-pentadien)

- 20 Reaksjonsbetingelsene ifølge eksempel 22 blir hovedsakelig gjentatt, bort-
sett fra at det anvendes 15 ekvivalenter av 1,3-pentadien (1,08 ml, 10,81 mmol)
istedenfor de 10 ekvivalenter av heksadien, og to ekvivalenter av en 2,5 M hek-
sanløsning av n-BuLi (0,58 ml, 1,44 mmol) istedenfor de 2,25 ekvivalenter av
2,0 M Et₂O-løsningen av n-BuMgCl. Dessuten økes tilbakeløpstiden til 3 timer.
25 Som resultat av dette fås 0,257g av et brunt oljeaktig faststoff (86% utbytte) av det
ønskede produkt. Produktet isoleres som en blanding av de innoverdreiende og
utoverdreiende isomerer som fås ved orienteringen av 1,3-pentadien.

Eksempel 24

Syntese av: 1,4-difenyl-1,3-butadien-[N-(1,2-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dimetylsilyl-(3-fenyl-s-indacen-1-yl)(t-butylamid)titan-1,4-difenyl-1,3-butadien)

- 5 (t-Butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacen-1-yl)silantitandiklorid (eksempel 13) (0,478 gram, 1,00 mmol) suspenderes i 40 ml blandede heksaner i en 100 ml rundbunnet kolbe. Én ekvivalent av 1,4-difenyl-1,3-butadien (0,206 g) tilsettes til innholdet i kolben, fulgt av 2,1 ekvivalenter av n-butyllitium (1,3 ml av en 1,60 M oppløsning i heksaner). Kolben utstyres med kondensator, omrøres i 45
- 10 minutter ved 20 °C og oppvarmes til tilbaketilbake i 2½ time. Etter avkjøling filtreres blandingen ved anvendelse av et polytetrafluoretylen-filter med porestørrelse 0,45 µm. De flyktige forbindelser fjernes under redusert trykk, hvilket gir 0,606 g av produktet som et svart oljeaktig faststoff, i 99% utbytte.

15 Eksempel 25

Fremstilling av 1,3-pentadien[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametyl-3-fenyl-1H-benz(f)inde-1-yl)silanaminat(2)-N]-titan (også kjent som dimetylsilyl-(η^5 -3-fenyl-s-5,5,8,8-tetrametylacenaftalenyl-1-yl)(t-butylamid)titan-1,3-pentadien)

- 20 (t-Butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacen-1-yl)silantitandiklorid (eksempel 13) (0,177 gram, 0,37 mmol) suspenderes i 50 ml blandede heksaner i en 100 ml rundbunnet kolbe. Femten mol-ekvivalenter 1,3-pentadien (0,55 ml) tilsettes til innholdet i kolben, fulgt av 2,1 mol-ekvivalenter av n-butyllitium (0,5 ml av en 1,60M oppløsning i heksaner). Kolben utstyres med kondensator og oppvarmes til
- 25 tilbaketilbake i 4 timer. Etter avkjøling filtreres blandingen ved anvendelse av diatoméjord-filter og et glassfritte-filter. De flyktige forbindelser fjernes under redusert trykk, hvilket gir 0,197 g av et urent, mørkt, olivengrønt faststoffprodukt sammen med noe som antas å være poly-1,3-pentadien med lav molekylvekt, som ikke er lett separerbart fra metallkomplekset. ¹H-NMR-spektret viste tilstedeværelse av
- 30 både den innoverdreiende og utoverdreiende isomer av metallkomplekset.

Eksempel 26

Syntese av: 1,3-pentadien[N-(1,2-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-[1,2,3,4,5- η]-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]-silanaminat-(2)-N]-titan (også omtalt som dime-tylsilyl(3-fenyl-s-indacen-1-yl)(t-butylamid)titan-1,3-pentadien)

- 5 Betingelsene ifølge eksempel 25 ble hovedsakelig gjentatt ved anvendelse av 0,9 g (1,88 mmol) (t-butylamid)dimetyl(η^5 -3-fenyl-s-indacen-1-yl)silantitan-diklorid, én og én halv mol-ekvivalent av 1,3-pentadien (0,3 ml) og 2,1 mol-ekvivalenter av n-butyllitium (2,5 ml av en 1,60 M oppløsning i heksaner). Kolben utstyres igjen med kondensator og oppvarmes til tilbakeløp i 4 timer. Etter avkjø-
- 10 ling filtreres blandingen ved anvendelse av diatoméjord-filter og et glassfritte-filter, og residuet vaskes to ganger med 10 ml blandede heksaner. De flyktige forbindelser fjernes fra de samlede filtrater under redusert trykk, hvilket gir 0,777 g produkt som et mørkt, olivengrønt faststoff inneholdende 48 mol% av det ønskede metall-
- 15 kompleks (85 vekt% utbytte). Produktrenheten var høyere enn for produktet oppnådd i Eksempel 25.

Polymeriseringer

Etylen/styren-kopolymerisering

- 20 En 2-liters Parr-reaktor ifylles ca. 360 g løsningsmiddel av blandede alkaner, av typen IsoparE™ (leveres fra Exxon Chemicals Inc.) og 460 g styren-komonomer. Hydrogen tilsettes som molekylvektreguleringsmiddel ved hjelp av differensialtrykk-ekspandering fra en 75 ml tilsetningstank ved 2070 kPa. Reaktoren oppvarmes til 90°C og mettes med etylen ved 1,4 MPa. Den passende mengde katalysator og kokatalysator (trispentafluorfenylboran) som 0,005 M løsninger i
- 25 toluen (ca. 2 μ mol) for-blandes i tørrboksen, hvorved det fås et molforhold mellom katalysator og kokatalysator på 1:1. (Unntatt for kjøring 3, hvor kokatalysatoren var metylalumoksan i et forhold mellom Al og Ti på 1000:1). Etter den ønskede forblendingstid overføres løsningen til en katalysatortilsetningstank og innsprøytes i reaktoren. Polymeriseringsbetingelsene opprettholdes i 30 minutter med etylen
- 30 etter behov. Ytterligere mengder for-blandet katalysator tilsettes periodisk. Den resulterende oppløsning fjernes fra reaktoren, brå-avkjøles med isopropylalkohol,

og en hindret-fenol-antioksidant (Irganox™ 1010 fra Ciba Geigy Corporation) tilsettes til den resulterende løsning. De dannede polymerer tørkes i en vakuumovn innstilt på 135°C i 20 timer. Resultatene ved anvendelse av katalysatorene ifølge oppfinnelsen er vist i Tabell 1.

5

Tabell 1

Kjøring	Kompleks	Effektivitet ¹	Styren ²
1	Eksempel 10	102	8,5
2	Eksempel 14	283	19,9
3*	Eksempel 16	90	18,6

¹ Kilogram polymer pr. gram Ti

² Mol% styren

* MAO-kokatalysator

10

Etylen/1-okten-kopolymerisering

En omrørt 3,8 liters reaktor ble ifyllt 1440 g løsningsmiddel av blandede alkaner, av typen IsoparE™ (leveres fra Exxon Chemicals Inc.) og 126 g 1-okten-komonomer. Hydrogen ble tilsatt som molekylvektreguleringsmiddel ved hjelp av differensialtrykk-ekspandering fra en 75 ml tilsetningstank ved 2070 kPa. Reaktoren ble oppvarmet til polymeriseringstemperaturen på 130°C og mettet med etylen ved 3,1 MPa. Omtrent 2,0 µmol av hver av katalysator og trispentafluorfenylboran-kokatalysator som 0,005 M løsninger i toluen ble for-blandet i en tørrboks, overført til en katalysatortilsettingstank og innsprøytet i reaktoren i løpet av et tidsrom på ca. 4 minutter. Polymeriseringsbetingelsene ble opprettholdt i 10 minutter med etylen etter behov. Den resulterende oppløsning ble fjernet fra reaktoren, og en hindret-fenol-antioksidant (Irganox™ 1010 fra Ciba Geigy Corporation) ble tilsatt til den resulterende løsning. De dannede polymerer ble tørket i en vakuumovn innstilt på 120°C i 20 timer. Resultatene er vist i Tabell 2.

25

Tabell 2

Kjøring	Kompleks	Effektivitet ¹	MI ²
4	Eksempel 2	1 800	0,44
5	Eksempel 6	3 500	0,43
6	Eksempel 8	700	0,3

¹ Kilogram polymer pr. gram Ti

² Smelteindeks I₂ grader/min

5

Etylen/ 1-okten-kopolymerseringer

En 2,0 liters Parr-reaktor ble ifyllt ca. 740 g løsningsmiddel av blandede alkaner, av typen IsoparE™ (leveres fra Exxon Chemicals Inc.) og 118 g 1-okten-komonomer. Hydrogen ble tilsatt som molekylvektreguleringsmiddel ved hjelp av differensialtrykk-ekspandering fra en 75 ml tilsetningstank ved 2070 kPa. Reaktoren ble oppvarmet til polymeriseringstemperaturen på 140°C og mettet med etylen ved 3,5 MPa. Deretter ble 0,5 µmol av hver av katalysator og B(C₆F₅)₃-kokatalysator som 0,005 M løsninger i toluen for-blandet i en tørrboks, overført til en katalysatortilsetningstank og innsprøytet i reaktoren. Polymeriseringsbetingelsene ble opprettholdt i 15 minutter med etylen etter behov. Den resulterende oppløsning ble fjernet fra reaktoren, og en hindret-fenol-antioksidant (67 mg Irganox™ 1010 + 133 mg Irgafos™ 168 fra Ciba Geigy Corporation) ble tilsatt til den resulterende løsning. De dannede polymerer ble tørket i en vakuumovn innstilt på 140°C i 20 timer. Resultatene er vist i Tabell 3.

20

Tabell 3

Kjøring	Kompleks	Effektivitet ²	Densitet ³	Smelteindex (I2)
7*	TCTP ¹	2,0	0,902	6,4
8	Eks. 2	1,5	0,889	0,43
9	Eks. 25	1,5	0,889	0,10
10	Eks. 26	1,1	0,891	0,095

*Sammenlikningseksempel; ikke et eksempel ifølge oppfinnelsen

¹ TCTP = (t-butylamid)dimetylsilan(tetrametylcyklopentadienyl)titan(II)-1,3-pentadien

² Kg polymer/g Ti

³ g/ml

Kontinuerlig løsnings-kopolymerisering

10 Etylen-, propylen- og etyлідennorbornen(EPDM)-terpolymerblandinger fremstilles under anvendelse av en 23 liters omrørt autoklavreaktor med oljekappe, utformet for kontinuerlig tilsetning av reaktanter og kontinuerlig fjerning av polymerløsning, kondensering og polymergjenvinning, drevet ved et trykk på 3,3 MPa og en temperatur på 90°C. I kjøring 11 og 12 ble det anvendte metallkompleks fremstilt ifølge eksempel 1. I kjøring 14 var det anvendte metallkompleks et sammenlikningskompleks, (t-butylamid)dimetyl(tetrametylcyklopentadienyl)-silantitan-1,3-pentadien. Etylenstrømningene for alle polymeriseringer var 1,1 kg pr. time. Propylenstrømningene for alle polymeriseringer var 1,6 kg pr. time. Hydrogen, tilsatt som molekylvektreguleringsmiddel, ble tilsatt med en strømningshastighet på 26 scc pr. min. Kokatalysatoren for alle polymeriseringene var en kombinasjon av trispentafluorfenyl-boran (FAB) og modifisert metylalumoksan (MMAO, levert fra Akzo Nobel). Ved prosessen ble etylen, propylen og hydrogen blandet i en enkelt strøm før de ble innført i en fortynningsblanding omfattende et løsningsmiddel av blandede alkaner (Isopar-E™, levert fra Exxon Chemicals Inc.) og etyлідennorbornen (ENB) under dannelse av en blandet tilførselsblanding som ble innsprøytet kontinuerlig i reaktoren. Metallkomplekset og kokatalysatorblandingen ble likeledes blandet i det samme fortynningsmiddel og også innsprøytet kontinuerlig i reaktoren. Reaktorutløpsstrømmen ble kontinuerlig uttatt fra reaktoren, innsprøytet med katalysatornøytraliseringsmiddel (vann) og hindret bisfenol-antioksidant, og innført i en separator, hvor smeltet polymer kontinuerlig ble fra-

skilt fra de ikke-omsatte monomerer, hydrogen og fortynningsmiddel. Den smelte-
de polymer ble tilført til en ekstruderingsinnretning, dannet til strenger, avkjølt, pel-
letisert og oppsamlet for analyse. Detaljer vedrørende bearbeidelsesbetingelser
og polymeregenskaper er vist i tabell 4.

5

Tabell 4

Kjø- ring	Fortyn- nings- middel- strøm- ning (kg/t)	ENB- strøm- ning (kg/t)	Kata- lysa- tor- strøm- ning (g/t)	FAB- strøm- ning (g/t)	MAO- strøm- ning (g/t)	C ₂ - om- dan- nelse %	Prod- hast. (kg/t)	Vekt% C ₃	Vekt% ENB	Effek- tivi-tet ¹	Polymerens Mooney- viskositet ²
11	17,0	0,3	69	78	68	75,1	1,8	48	7,7	2,2	30
12	17,3	0,3	42	48	40	76,7	1,9	52	4,5	3,6	25
13	17,3	0,2	120	80	90	75,6	1,8	50	5,1	1,9	60
14*	15,9	0,2	340	430	550	77,0	2,0	52	5,1	0,9	2

10 * ikke et eksempel ifølge oppfinnelsen

¹ Kg polymer/g Ti¹ (ML₁₊₄ @ 125 °C, ASTM D1646-94)

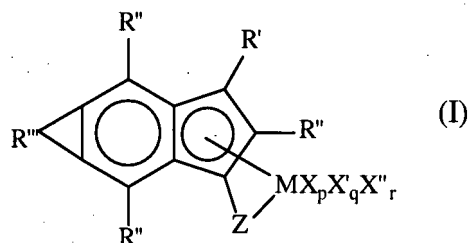
15

De resulterende polymerer har ikke bare betydelig øket Mooney-viskositet
sammenliknet med kontrollen, noe som viser øket molekylvekt, spesielt for kjøring
13 hvor det anvendes en titankatalysator hvor metallet er i den formelle oksida-
sjonstilstand 2+, men katalysator- og kokatalysator-effektivitetene for katalysato-
rene ifølge oppfinnelsen ved fremstilling av slike polymerer under hovedsakelig
ekvivalente prosesshastigheter og -betingelser var betydelig forbedret.

20

Patentkrav

1. Metallkompleks,
karakterisert ved at det svarer til formelen (I):



5 hvor M er titan, zirkonium eller hafnium den formelle oksidasjonstilstand 2+,
3+ eller 4+;

R' og R'' uavhengig ved hver forekomst er hydrid, hydrokarbyl, silyl, germyl,
halogenid, hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino,
di(hydrokarbyl)amino, hydrokarbylenamino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylen-
10 fosfin, hydrokarbylsulfid, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-
substituert hydrokarbyl, silyl-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsiloksy-substituert
hydrokarbyl, hydrokarbylsilylamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)amino-
substituert hydrokarbyl, hydrokarbylenamino-substituert hydrokarbyl,
di(hydrokarbyl)fosfin-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylen-fosfin-substituert hyd-
15 rokarbyl eller hydrokarbylsulfid-substituert hydrokarbyl, idet R'- eller R''-gruppen
har opptil 40 ikkehydrogen-atomer, og eventuelt to eller flere av ovennevnte grup-
per sammen kan danne et divalent derivat;

R''' er en divalent hydrokarbylen- eller substituert hydrokarbylengruppe som
danner et kondensert system med resten av metallkomplekset, idet R''' inneholder
20 fra 1 til 30 ikkehydrogen-atomer;

Z er en divalent del eller en del som innbefatter én σ -binding og et nøytralt
to-elektron-par som kan danne en koordinert kovalent binding til M, idet Z omfat-
ter bor eller et element i gruppe 14 i det periodiske system og dessuten nitrogen,
fosfor, svovel eller oksygen;

25 X er en monovalent anoinisk ligandgruppe med opptil 60 atomer, bortsett
fra klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -
bindinger;

X' uavhengig ved hver forekomst er en nøytral ligerende forbindelse med
opptil 20 atomer;

X'' er en divalent anionisk ligandgruppe med opptil 60 atomer;

p er 0, 1, 2 eller 3;

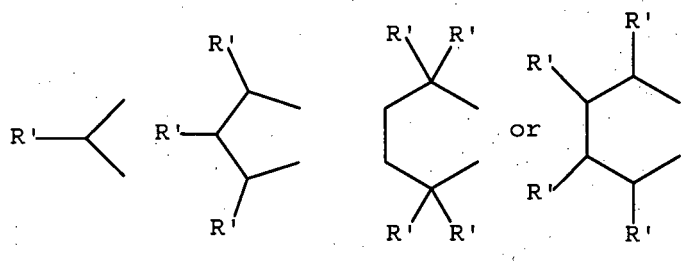
q er 0, 1 eller 2 og

r er 0 eller 1.

5

2. Metallkompleks ifølge krav 1,

karakterisert ved at R''' svarer til formelen:

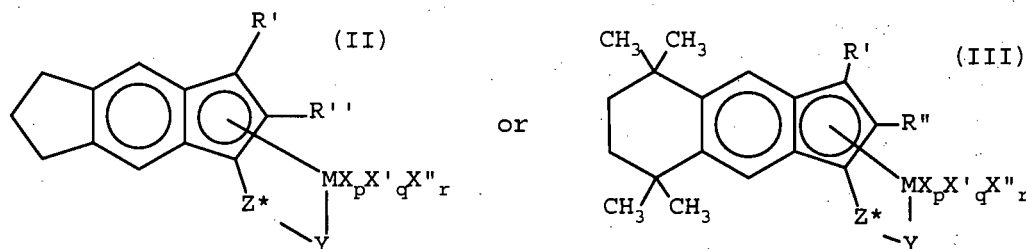


hvor R' er som tidligere definert i krav 1.

10

3. Metallkompleks ifølge krav 1,

karakterisert ved at det svarer til formelen:



hvor:

15

R' er hydrokarbyl, di(hydrokarbylamino) eller en hydrokarbylenamino-gruppe, idet R' har opptil 20 karbonatomer,

R'' er C_{1-20} -hydrokarbyl eller hydrogen;

M er titan;

Y er $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

20

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

R^* ved hver forekomst uavhengig er hydrogen eller en gruppe valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R^* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to R^* -grupper fra Z (når R^* ikke er hydrogen) eller en R^* -gruppe fra Z og en R^* -gruppe fra Y

25

danner et ringsystem;

X, X' og X'' er som definert i krav 1;

p er 0, 1 eller 2;

q er 0 eller 1; og

r er 0 eller 1;

5 med det forbehold at:

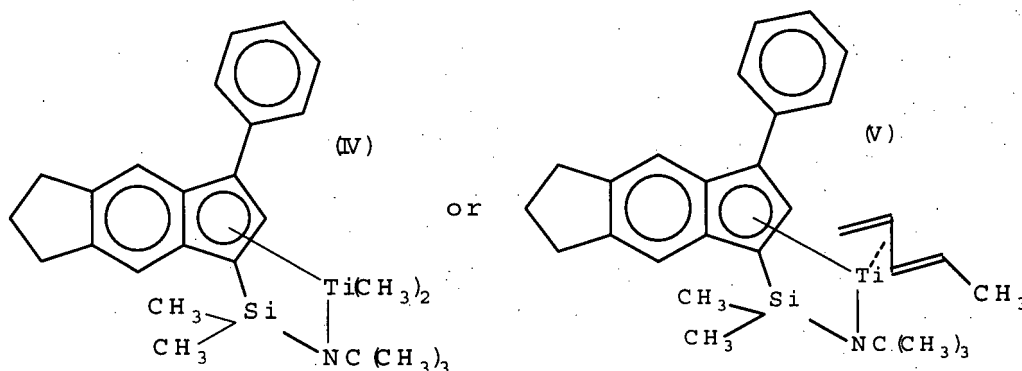
når p er 2 og q og r er 0, er M i den formelle oksidasjonstilstand 4+ (eller M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ hvis Y er $-NR^*_2$ eller $-PR^*_2$) og X er en anionisk ligand valgt fra gruppen bestående av halogenid-, hydrokarbyl-, hydrokarbyloksy-, di(hydrokarbyl)amid-, di(hydrokarbyl)fosfid-, hydrokarbylsulfid- og silylgrupper, samt halogen-, di(hydrokarbyl)amino-, hydrokarbyloksy- og di(hydrokarbyl)fosfino-substituerte derivater derav, idet X-gruppen har opptil 30 ikkehydrogen-atomer,

når r er 1 og p og q er 0, er M i den formelle oksidasjonstilstand 4+ og X'' er en dianionisk ligand valgt fra gruppen bestående av hydrokarbadiyl-, oksyhydrokarbyl- og hydrokarbylendioksygrupper, idet X-gruppen har opptil 30 ikkehydrogen-atomer,

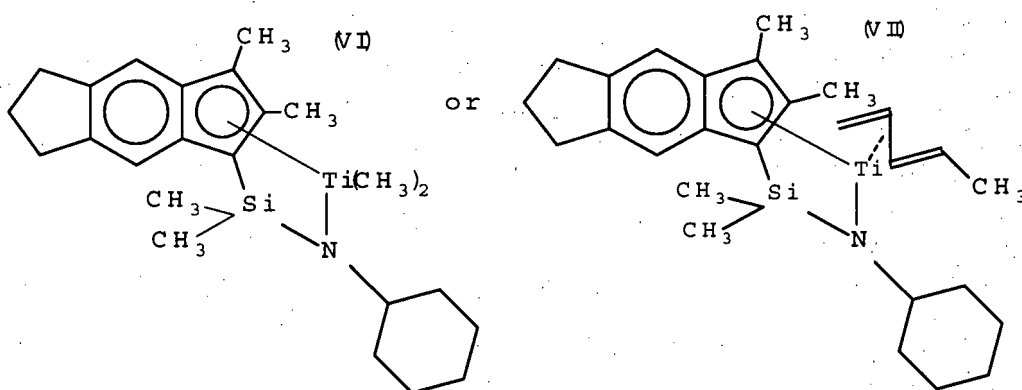
når p er 1 og q og r er 0, er M i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og X er en stabiliserende anionisk ligandgruppe valgt fra gruppen bestående av allyl, 2-(N,N-dimetylamino)fenyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl og 2-(N,N-dimetylamino)benzyl, og

når p og r er 0 og q er 1, er M i den formelle oksidasjonstilstand 2+ og X' er et nøytralt, konjugert eller ikke-konjugert dien, eventuelt substituert med én eller flere hydrokarbylgrupper, idet X' har opptil 40 karbonatomer og danner et π -kompleks med M.

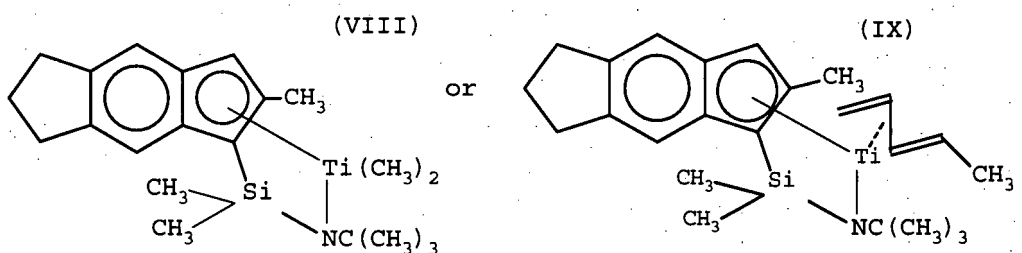
4. Metallkompleks ifølge krav 1,
karakterisert ved at det svarer til formelen:



5. Metallkompleks ifølge krav 1,
karakterisert ved at det svarer til formelen:



6. Metallkompleks ifølge krav 1,
karakterisert ved at det svarer til formelen:



7. Katalysator for olefinpolymersering,
karakterisert ved at den utelukkende eller ikke utelukkende innbefatter:

- A. 1) et metallkompleks ifølge krav 1 og
2) en aktiverende kokatalysator,
hvor molforholdet mellom 1) og 2) er fra 1:10,000 til 100:1, eller

B. reaksjonsproduktet dannet ved omdannelse av et metallkompleks ifølge krav 1 til en aktiv katalysator ved anvendelse av en aktiveringsteknikk.

8. Olefinpolymeriseringskatalysator ifølge krav 7,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den aktiverende kokatalysator i tillegg utelukkende eller ikke utelukkende innbefatter trispentafluorfenylboran.

9. Olefinpolymeriseringskatalysator ifølge krav 8,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den aktiverende kokatalysator i tillegg utelukkende eller ikke utelukkende innbefatter et alumoksan og trispentafluorfenylboran i et molforhold fra 1:1 til 5:1.

10. Fremgangsmåte for polymerisering av olefiner,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter at ett eller flere $C_2-100\ 000-\alpha$ -olefiner under polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med en katalysator ifølge ett av kravene 7-9.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at den utføres under løsnings-, oppslemnings- eller gassfase-polymeriseringsbetingelser.

12. Fremgangsmåte,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen og styren kopolymeriseres i nærvær av et katalysatormateriale som omfatter metallkomplekset ifølge krav 4.

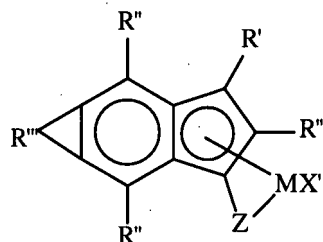
13. Fremgangsmåte,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen, propylen og eventuelt et konjugert dien eller styren kopolymeriseres i nærvær av et katalysatormateriale som omfatter metallkomplekset ifølge krav 6.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 13,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den er en kontinuerlig løsningspolymeriseringsfremgangsmåte.

15. Fremgangsmåte for fremstilling av et nøytralt dienkompleks svarende til formelen:



5 hvor M er titan i den formelle oksidasjonstilstand 2+;

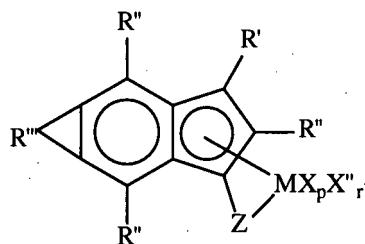
R' og R'' uavhengig ved hver forekomst er hydrid, hydrokarbyl, silyl, germyl, halogenid, hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbyl)amino, hydrokarbylenamino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylenfosfino, hydrokarbylsulfido, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, silyl-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsiloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilylamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)amino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylenamino-substituert hydrokarbyl, di(hydrokarbyl)fosfin-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylen-fosfin-substituert hydrokarbyl eller hydrokarbylsulfid-substituert hydrokarbyl, idet R'- eller R''-gruppen
10 har opptil 40 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to eller flere av ovennevnte grupper sammen kan danne et divalent derivat;

R''' er en divalent hydrokarbylen- eller substituert hydrokarbylengruppe som danner et kondensert system med resten av metallkomplekset, idet R''' inneholder fra 1 til 30 ikkehydrogen-atomer;

20 Z er en divalent del eller en del som omfatter én σ -binding og et nøytral to-elektronpar som kan danne en koordinert kovalent binding til M, idet Z omfatter bor eller et element i gruppe 14 i det periodiske system og også omfatter nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen; og

X' uavhengig er en nøytral konjugert dienforbindelse med opptil 20 karbon-atomer;

25 k a r a k t e r i s e r t v e d a t den omfatter at et metallkompleks svarende til formelen:



hvor M er titan i den formelle oksidasjonstilstand 3+ eller 4+;

R', R'', R''' og Z er som tidligere definert;

X er en monovalent anoinisk ligandgruppe med opptil 60 atomer, bortsett
 5 fra klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -bindinger;

X'' er en divalent anionisk ligandgruppe med opptil 60 atomer;

p er 1 eller 2; og

r er 0 eller 1

10 bringes i kontakt med fra 1 til 2 ekvivalenter av et nøytralt konjugert dien med formelen X' i et inert fortynningsmiddel i nærvær av et reduksjonsmiddel, og det resulterende produkt gjenvinnes.

16. Fremgangsmåten ifølge krav 16,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at en reaksjonsblanding omfattende metallkomplekset og reduksjonsmidlet oppvarmes til en temperatur på fra 50 til 95 ° før tilsetning av det konjugerte dien.