

**ALUMINOXANE-FREE ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED
BY IN-SITU ACTIVATED ZIRCONOCENE-SILICA SUPPORTED BORANE
CATALYST SYSTEM**



Mr. Sumate Charoenchaidet

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2002

ISBN 974-03-1553-4

Thesis Title : Aluminoxane-free Ethylene Polymerization Catalyzed
by In-situ Activated Zirconocene-silica Supported
Borane Catalyst System
By : Sumate Charoenchaidet
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisor : Prof. Erdogan Gulari
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

K. Bunyakiat

.....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

K. Bunyakiat

.....Chairman
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Erdogan Gulari

.....
(Prof. Erdogan Gulari)

Sumaeth Chavadej

.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

N. Yanumet

.....
(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

S. Udomsak

.....
(Dr. Suracha Udomsak)

ABSTRACT

4191002063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Sumate Charoenchaidet: Aluminoxane-Free Ethylene
Polymerization Catalyzed by In-Situ Activated Zirconocene-Silica
Supported Borane Catalyst System

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari and Assoc. Prof. Sumaeth
Chavadej, pp. 147 ISBN 974-03-1553-4

Keywords : Ethylene polymerization/ Borane/ Zirconocene/ Supported-
metallocene/ In-situ activated metallocene

Heterogeneous “aluminoxane-free” catalysts for ethylene polymerization based on in-situ generation of weakly coordinating metallocenium salts were developed through functionalizing silica support with tris(pentafluorophenyl)borane ($B(C_6F_5)_3$) stabilized with anilinium ($[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$) or carbenium salt ($[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$). The presence of these salts prevented the extraction of borane from silica surface during polymerization catalyzed by zirconocene dichloride (Cp_2ZrCl_2)/ tri-isobutylaluminum (TIBA). In addition, TIBA was used as the alkylating agent, scavenger and activator for the zirconocene dichloride. When used with the carbenium salt, the catalyst produced a higher molecular weight polymer than the anilinium salt and homogeneous zirconocene systems. The produced polymer possessed good morphology, high bulk density and free-flowing granules of polyethylene. The polydispersity index did not change with the type of the salt but increased with increasing loading of zirconocene. It was found experimentally that these supported and in-situ activated zirconocene catalyst systems worked very well for ethylene polymerization. The polymerization profiles of both catalysts showed constant catalytic activity after the initial period up to 30 min. Moreover, the pretreatment of silica with alkylaluminum compounds, such as tri-isobutylaluminum (TIBA) and tri-ethylaluminum (TEA), dramatically enhanced the co-catalytic performances of the $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$. The productivity and ethylene consumption profiles for $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$ co-catalysts and

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TIBA}$ were measured after pre-treating the support with TEA and TIBA. TEA treatment gave higher productivity by at least a factor of two. Both of the treated co-catalyst systems improved the average molecular weight of the product over the untreated co-catalyst system. TIBA-treated co-catalyst provided a narrow molecular weight distribution while TEA-treated co-catalyst system gave the broad distribution.

บทคัดย่อ

สุเมธ เจริญชัยเดช : เอทิลีนพอลิเมอไรเซชันในระบบที่ปราศจากอลูมิเนียมออกเซนที่อาศัยการเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นเซอโคโนซีนภายในระบบด้วยสารประกอบโบเรนบนซิลิกา (Aluminoxane-free Ethylene Polymerization Catalyzed by In-Situ Activated Zirconocene-silica Supported Borane Catalyst System) อ. ที่ปรึกษา : ศาตราจารย์ เอโดเกน กุลารี่ และ รองศาสตราจารย์ สุเมธ ชวเดช 147 หน้า ISBN 974-03-1553-4

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบระบบวิวิธพันธุ์โดยไม่อาศัยอลูมิเนียมออกเซนสำหรับเอทิลีนพอลิเมอไรเซชัน โดยการสร้างให้เกิดภายใน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบโบเรนซิลิกา เพื่อสร้างตัวกำเนิดปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีเนียม สารประกอบโบเรนซิลิกา ซึ่งเป็นเสมือนตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้โดยอาศัยสารประกอบเกลือ 2 ชนิด ในที่นี้ได้แก่ สารประกอบแอนิไลเนียมโบเรนซิลิกา และสารประกอบคาร์บีเนียม โบเรนซิลิกา การใช้เกลือเหล่านี้เป็นการช่วยลดการสูญเสียของโบเรนบนผิวของซิลิกาในระหว่างกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนไดคลอไรด์ และไทโรไอโซบิวทิลลูมินัม โดยสารไทโรไอโซบิวทิลลูมินัม ทำหน้าที่เหมือนอัลคิลเลต เป็นตัวกำจัดสิ่งเจือปน และเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยา สารเซอร์โคโนซีนไดคลอไรด์ เมื่อใช้สารประกอบคาร์บีเนียมโบเรนซิลิกาเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า เมื่อใช้เกลือแอนิไลเนียม และพอลิเมอร์จากกระบวนการผลิตแบบสารเนื้อเดียว พอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างดี มีความหนาแน่นเชิงมวลสูง และเป็นเม็ดที่ไหลได้ดี ค่าดัชนีการกระจายตัวของขนาดโมเลกุลไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ แต่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน โดยพบจากการทดลองว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนที่ถูกกระตุ้นภายใน และถูกยึดเกาะ ใช้ได้ดีกับกระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีน สำหรับตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ปริมาณของเอทิลีนที่ถูกใช้มีค่าคงที่หลังจากช่วงปฐมภูมิของปฏิกิริยาจนกระทั่งสิ้นสุดของช่วงเวลาการทดลอง นอกจากนี้การบำบัดเบื้องต้นซิลิกา โดย การใช้สารประกอบอัลคิลลูมินัม เช่น ไทโรไอโซบิวทิลลูมินัม และไทโรเอทิลลูมินัม สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพสารช่วยเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบคาร์บีเนียมโบเรนซิลิกา โดยให้ทำการวัดประสิทธิภาพการผลิต และอัตราการใช้เอทิลีนของตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบคาร์บีเนียมโบเรนซิลิกาที่ผ่านการบำบัดเบื้องต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน และ

ไทรไอโซบิวทิลลูมินัม อัตราการผลิตพอลิเอททิลีนเพิ่มขึ้น เป็น 2 เท่าของเมื่อใช้ไทรไอโซบิวทิลลูมินัม นอกจากนี้ สารประกอบคาร์บีเนียมโบเรนซิลิกาที่ผ่านการล้างด้วยสารประกอบอัลคิลลูมินัมทั้ง สอง ชนิด สามารถช่วยเพิ่มขนาดโมเลกุลของพอลิเอททิลีน โดยการล้างด้วยไทรไอโซบิวทิลลูมินัมช่วยลดดัชนีการกระจายตัวของขนาด โมเลกุลของพอลิเอททิลีน ขณะที่การล้างด้วยไทรเอทิลลูมินัมจะเพิ่มดัชนีการกระจายตัวของขนาด โมเลกุลของพอลิเอททิลีน

ACKNOWLEDGEMENTS

I truly feel to be indebted to my graceful advisor, Prof. Erdogan Gulari, who always gave me with uncountable valuable suggestions. Without his encouragement and help, I could not finish my thesis. My special thank goes to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, my advisor who always gives me many useful comments.

I would like to express my appreciation to Dr. Suracha Udomsak for his valuable comments. I deeply thanks to Cenmenthai Chemical Company to provide fellowship for supporting my Ph.D. study.

I also acknowledge to Dr. Naori Takamura and Professor Richard Laine for unforgettable help and suggestion in using FTIR instrument, Dr. Ted Hudson for his help and comments to use ICP-AES instrument, and Thai Polyethylene Company for using GPC.

I would like to thank my mother, Ms. Rasri Charoenchaidet, who always encourages and gave me endless cheerful suggestions without her this thesis cannot be succeeded. Finally, I would like to thank my family and my friends in Thailand and at the University of Michigan for their help and support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xiv
List of Figures	xv
Abbreviations	xx

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
	1.1 Background	1
	1.2 Motivation	2
	1.3 Objectives	6
II	LITERATURES SURVEY	7
	2.1 History of Metallocenes	7
	2.2 Characteristics and Functions of Metallocenes	9
	2.3 Activator Compounds	12
	2.3.1 Methylaluminoxane (MAO)	12
	2.3.2 Organoboranes	17
	2.4 Activation of Metallocenes	19
	2.4.1 The Activation of Metallocenes with MAO	19
	2.4.2 The Activation of Metallocenes with Organoborane	23
	2.4.3 Comparison Catalytic Activations between MAO and Organoboranes	26
	2.5 Catalysis of Olefin Polymerization	27

CHAPTER		PAGE
	2.5.1 Ethylene Polymerization	29
	2.6 From Homogeneous to Heterogeneous Processes	30
	2.7 Development of Heterogeneous Metallocene Catalysts	32
	2.7.1 Supported MAO	35
	2.7.2 Supported “MAO-free” Borane and Borate	36
	2.8 Surface Chemistry of Silica Support	39
	2.8.1 Silica support	39
	2.8.2 Silica for supporting metallocene	40
	2.9 Comparisons between Homogeneous and Supported Metallocene Catalysts	44
	2.10 Industrial Exploitation of Metallocene Catalysts	45
	2.11 Polymerization Processes for Metallocene Catalysts	47
	2.12 Industrial Polymerization Process for Supported Metallocene	49
III	EXPERIMENTAL PART	51
	3.1 Chemicals	51
	3.2 Experimental Apparatus	51
	3.2.1 Glove Box	51
	3.2.2 Reactor	53
	3.3 Methods of Catalyst Preparations	55
	3.3.1 Silica Treatment	55
	3.3.2 Preparation Procedure of Supported Organoborane Co-catalysts	56

CHAPTER	PAGE
3.3.2.1 B(C ₆ F ₅) ₃ -SiO ₂ co-catalyst	57
3.3.2.2 [HNMe ₂ Ph] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₃ -SiO ₂] ⁻ co-catalyst	57
3.3.2.3 [CPh ₃] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₃ -SiO ₂] ⁻ co-catalyst	57
3.4 Characterization Methods for Catalysts	58
3.4.1 Determination of Bulk Chemical Composition	58
3.4.2 Examination of Surface Morphology	58
3.4.3 Determination of Surface Chemical Composition	58
3.4.4 Determination of Functional Group Over Silica Support	59
3.4.5 TMA Titration	59
3.5 Polymerization Procedure	60
3.6 Characterization of Polyethylene	62
3.6.1 High Temperature Gel Permeation Chromatography (HT-GPC)	62
3.6.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	63
3.6.3 Bulk Density Measurement	63
IV	
BORANE-FUNCTIONALIZED SILICA SUPPORTS: IN-SITU ACTIVATED HETEROGENEOUS ZIRCONOCENE CATALYSTS FOR MAO FREE ETHYLENE POLYMERIZATION	65
4.1 Abstract	65
4.2 Introduction	65
4.3 Experimental	68

CHAPTER	PAGE
5.3.2.3 The preparation of [CPh ₃] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₃ -SiO ₂] ⁻ catalyst	92
5.3.3 Polymerization system and procedures	93
5.3.4 Catalyst characterizations	94
5.3.5 Polymer characterization	94
5.4 Results and Discussion	95
5.4.1 Catalyst characterization	95
5.4.2 Catalytic activity in ethylene polymerization	96
5.5 Conclusions	98
5.6 References	99
 VI	
IMPROVING THE PERFORMANCE OF HETEROGENEOUS BORANE CO- CATALYSTS BY PRETREATMENT OF THE SILICA SUPPORT WITH ALKYLALUMINUM COMPOUNDS	110
6.1 Summary	110
6.2 Introduction	110
6.3 Experimental part	112
6.3.1 Chemicals	112
6.3.2 General	113
6.3.3 Ethylene polymerization	114
6.3.4 Catalyst characterization	115
6.3.5 Polymer characterization	115
6.4 Results and discussion	115
6.5 Conclusion	118
6.6 References	118

CHAPTER		PAGE
VII	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	126
	7.1 Conclusions	126
	7.2 Recommendations for Future Work	127
	7.2.1 Effect of Alkylating Agent on In-situ Metalocene by Supported Borate Co- catalysts	127
	7.2.2 To Prepare a Supported Borate on Polymer Supports	128
	REFERENCES	129
	APPENDICES	138
	Appendix A Operating Procedure for the Glove Box	138
	Appendix B Additional Supplement for Reading	142
	CURRICULUM VITAE	147

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
Chapter IV		
4.1	Adsorption of $B(C_6F_5)_3$ onto silica support	80
4.2	The results ethylene polymerization with metallocene/ borane-supported system	84
Chapter V		
5.1	The adsorption of borane on silica support	102
5.2	Catalytic activity of supported borate catalysts	103
Chapter VI		
6.1	The components of the supported co-catalysts	121
6.2	The results of ethylene polymerization	124

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
Chapter I		
1.1	Comparison of molecular weight distribution of polymer product for conventional Ziegler-Natta catalyst and metallocene catalyst	2
1.2	A model for the polymerization mechanism of in-situ supported metallocene catalysts: (1) initial contact between support and homogeneous metallocene, (2) activation of catalytic sites, (3) exposure and activation of new sites formed by catalyst fragmentation, (4) reactivation of deactivated catalytic sites by soluble metallocenes, and (5) steady state	5
1.3	The formations of supported organoborane co-catalysts, $B(C_6F_5)_3-SiO_2$, $[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$, and $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_3-SiO_2]^-$ for in-situ ethylene polymerization	6
Chapter II		
2.1	Tacticity of polymer chain (X = alkyl chain)	9
2.2	The structure of metallocene catalysts	10
2.3	(a) Metallocenes with parallel cyclopentadienyl rings, (b) bent metallocenes, (c) monocyclopentadienyl metallocenes	11
2.4	MAO structure in three-coordinated aluminum	14
2.5	The structure of MAO; linear and cyclic	15
2.6	The modified structure of MAO with triisobutylaluminum	16
2.7	(A) The insertion of ethylene monomer to active center, (B) The coordination between active Zr and O in MAO	21

FIGURE	PAGE	
2.8	The models for chain transfer: β -H elimination process and chain transfer to aluminum in MAO	22
2.9	The activation of metallocene with borane compounds	23
2.10	Activation of dimethyl zirconocene with borane compounds	25
2.11	Olefin polymerization mechanism	27
2.12	Chain transfer mechanisms	28
2.13	Polymerization mechanism for metallocene catalysts	29
2.14	The model for modification of silica support to form a supported-metallocene catalyst	34
2.15	The mechanism of supported-MAO preparation	36
2.16	Sequential functionalization of chloromethylated cross-linked polystyrene (PS) resin beads with a secondary amine, $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and a dimethylmetallocene	37
2.17	The model for synthesis of polymer supported borate co-catalyst	38
2.18	The model for synthesis modified-silica supported borate co-catalyst	39
2.19	The model for the dehydration of silica gel surface	41
2.20	The growth of polymer particle	43
2.21	An unbridged biscyclopentadienyl metallocene and a constrained geometry monocyclopentadienyl metallocene	47
2.22	Schematic diagram of the high-pressure polyethylene polymerization process	48

Chapter III

3.1	316-SS Reactor (PPI-500 ml model) used in this study	54
3.2	Experimental setup of ethylene polymerization unit	55
3.3	Setup of calcination unit	56

FIGURE		PAGE
3.4	TEM micrographs of two types of silica gel used as support; (A) Davisil™ grade, (B) Sylapoi™ grade	56
3.5	A 100 ml flask connected a U-tube sidearm	60
3.6	Catalyst loading tools	62
Chapter IV		
4.1	FTIR spectra of borane-supported on silica, (A) Silica support at temperature 500 °C calcination, (B) SiO ₂ -B(C ₆ F ₅) ₃ catalyst. The sharp peak is due to isolated silanol group	79
4.2	XPS survey spectra of borane-supported indicated elements on silica surface (BB supported borane from table 4.1)	81
4.3	SEM micrographs of (a) pristine silica support, (b) borane-supported catalyst, and (c) An enlarged region of silica surface (left), Fluorine-mapping (F-K) of borane on the same silica surface (right)	82
4.4	Kinetic profiles of ethylene consumption during polymerization with different metallocene system: [Zr] = 1.6 μmol, Al:Zr = 400 (in case of desire), B:Zr = 1.5:1, T _p = 40 °C, ethylene = 20 psig	83
4.5	Kinetic profiles of ethylene consumption during polymerization with in-situ activated Cp ₂ Zr(CH ₃) ₂ : [Zr] = 19.1 μmol, Al:Zr = 50 (in case of desire), B:Zr = 1.5:1, T _p = 40 °C, ethylene = 20 psig	86
4.6	SEM micrographs of polyethylene synthesized, (a) from homogeneous metallocene system, (b) from in-situ activated metallocene/borane-supported system	87

FIGURE		PAGE
Chapter V		
5.1	The mechanisms of borate-supported activating metallocene: (A) $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$, (B) $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$	104
5.2	XPS survey spectra of silica supported borate catalysts to show the elements detected on the silica surface	105
5.3	(A) SEM picture of $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ catalyst, (B) Fluorine mapping (F-K) of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ on silica support. The uniformity of the distribution of the fluorine atoms on the surface is evidence that the support is uniformly loaded with the borane co-catalyst	106
5.4	Kinetic profiles of ethylene polymerization with various supported catalysts: $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ from Run 3, $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ from Run 6, and $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ from Run 10	107
5.5	Effect of amount of $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ on kinetic profiles of ethylene polymerization: $[\text{Zr}] = 2 \mu\text{mol}$, $\text{Al}:\text{Zr} = 400$, $T_p = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, Ethylene = 20 psig	108
5.6	SEM micrographs of polyethylene grains: (A) from $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ system (Run 10) (B) from $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ system (Run 3), (C) from $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-SiO}_2]^-$ system (Run 9)	109
Chapter VI		
6.1	FTIR spectra measurements: A. Dehydroxylated silica support, B. TIBA-treated-silica (3), C. Co-catalyst #1, D. Co-catalyst #5	120
6.2	The functionalized surface of silica support; A. for (1), B. for (4), C. for (5).	122

FIGURE		PAGE
6.3	Effect of TIBA and TEA treatment of the silica used in preparing the co-catalysts on the ethylene consumption profiles during polymerization.	123
6.4	SEM micrographs of polyethylene grains from: A (1), B (5), C (4) .	125

ABBREVIATIONS

Cp	Cyclopentadiene
Zr	Zirconium
Ti	Titanium
Hf	Hafnium
Cp	Cyclopentadiene (C ₅ H ₅)
Me	Methyl (CH ₃)
Ph	Phenyl (C ₆ H ₅)
Cp ₂ ZrCl ₂	Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride or Zirconocene dichloride
Cp ₂ ZrMe ₂	Bis(cyclopentadienyl)zirconium dimethyl or Zirconocene dimethyl
Cp ₂ HfCl ₂	Bis(cyclopentadienyl)hafnium dichloride or Hafnocene dichloride
Cp ₂ TiCl ₂	Bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride or Titanocene dichloride
MAO	Methylaluminoxane
B(C ₆ F ₅) ₃	Tris(pentafluorophenyl)borane
HB(C ₆ F ₅) ₂	Bis(pentafluorophenyl)borane
[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate
[HNMe ₂ Ph][B(C ₆ F ₅) ₄]	<i>N,N</i> -dimethylaniline tetrakis(pentafluorophenyl)borate
TMA	Trimethyl aluminum
TEA	Triethyl aluminum
TIBA	Tri-iso-butyl aluminum
ⁿ BuLi	Butyl Lithium
ClCPh ₃	Chlorotriphenylmethane
NMe ₂ Ph	<i>N,N</i> -dimethylaniline
PS-bead	Polystyrene bead
CaH ₂	Calcium hydride

VLDPE	Very Low Density Polyethylene
CGC	Constrain Geometry Catalyst
SSC	Single Site Catalyst
PE	Polyethylene
PP	Polypropylene
MW	Average Molecular Weight
MWD	Molecular Weight Distribution
PDI	Polydisperse Index
CCD	Chemical Composition Distribution