



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 309 T2 2004.05.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 183 283 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 309.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/10274**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 922 270.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/75201**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 136/06**
C08F 4/69

(30) Unionspriorität:
328549 09.06.1999 US

(73) Patentinhaber:
Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:
LUO, Steven, Akron, US

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOR AUF MOLYBDENBASIS ZUR POLYMERISATION VON KONJUGIERTEN DIENEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur Verwendung bei der Polymerisation konjugierter Diene. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis, die durch Kombinieren einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, einem Hydrogenphosphit und einer Organoaluminium-Verbindung gebildet wurde. Vorteilhafterweise kann die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis zur Polymerisation von 1,3-Butadien in 1,2-Polybutadien verwendet werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ein kristallines thermoplastisches Harz, das eine stereoreguläre Struktur aufweist, in der die Seitenketten-Vinylgruppen im Hinblick auf die Polymer-Hauptkette abwechselnd an gegenüberliegenden Seiten vorhanden sind. Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ein ungewöhnliches (einzigartiges) Material, das die Eigenschaften von sowohl Kunststoffen als auch Kautschuk zeigt, und deshalb viele Verwendungen besitzt. Zum Beispiel können Filme, Fasern und Formkörper unter Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien gebildet werden. Es kann auch mit natürlichen und synthetischen Kautschuken gemischt oder damit zusammen gehärtet werden.

[0003] Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien kann durch Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Im allgemeinen besitzt syndiotaktisches 1,2-Polybutadien eine Schmelztemperatur im Bereich von circa 195°C bis circa 215°C, aber aufgrund der Verarbeitungsmöglichkeiten ist es im allgemeinen für syndiotaktisches 1,2-Polybutadien wünschenswert, dass es eine Schmelztemperatur von weniger als 195°C besitzt.

[0004] Verschiedene Übergangsmetall-Katalysatorsysteme auf Basis von Cobalt, Titan, Vanadium und Chrom wurden zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien beschrieben. Die Mehrzahl dieser Katalysatorsysteme hat jedoch keinen praktischen Nutzen, weil sie eine geringe katalytische Aktivität oder eine schlechte Stereoselektivität besitzen, und in einigen Fällen Polymere mit niedrigem Molekulargewicht oder teilweise vernetzte Polymere bilden, die für eine kommerzielle Verwendung ungeeignet sind.

[0005] Die folgenden zwei Katalysatorsysteme auf Cobalt-Basis sind zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien im kommerziellen Rahmen allgemein bekannt: (1) ein Katalysatorsystem, das Cobalt-bis(acetylacetonat), Triethylaluminium, Wasser und Triphenylphosphin umfasst (U.S.-Patente Nr. 3,498,963 und 4,182,813), und (2) ein Katalysatorsystem, das Cobalt-tris(acetylacetonat), Triethylaluminium und Schwefelkohlenstoff umfasst (U.S.-Patent Nr. 3,778,424). Diese Katalysatorsysteme auf Cobalt-Basis weisen aber auch Nachteile auf.

[0006] Das erste Cobalt-Katalysatorsystem, auf das vorstehend verwiesen wurde, ergibt syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit sehr geringer Kristallinität. Dieses Katalysatorsystem entwickelt außerdem eine ausreichende katalytische Aktivität nur dann, wenn halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel als Polymerisationsmedium verwendet werden, und halogenierte Lösungsmittel stellen ein Toxizitätsproblem dar.

[0007] Das zweite Cobalt-Katalysatorsystem, auf das vorstehend verwiesen wurde, verwendet Schwefelkohlenstoff als eines der Katalysatorkomponenten. Aufgrund seines niedrigen Flammpunktes, unangenehmen Geruchs, der hohen Flüchtigkeit und der Toxizität ist Schwefelkohlenstoff schwierig und gefährlich zu behandeln, und erfordert teure Sicherheitsmaßnahmen, um zu verhindern, dass geringe Mengen in die Atmosphäre entweichen. Außerdem weist das mit diesem Cobalt-Katalysatorsystem hergestellte syndiotaktische 1,2-Polybutadien eine sehr hohe Schmelztemperatur von circa 200–210°C auf, was die Verarbeitung des Polymers schwierig macht. Obwohl die Schmelztemperatur des mit diesem Cobalt-Katalysatorsystem hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens verringert werden kann, indem man einen Katalysatormodifikator als vierte Katalysatorkomponente verwendet, wirkt sich die Gegenwart dieses Katalysatormodifikators auf die Katalysatoraktivität und die Polymerausbeute negativ aus. Zur industriellen Nutzung dieser Katalysatorsysteme auf Cobalt-Basis sind deshalb viele Einschränkungen erforderlich.

[0008] Koordinationskatalysatorsysteme auf der Basis von Molybdän-enthaltenden Verbindungen, wie zum Beispiel die Kombination von Molybdänacetylacetonat und Triethylaluminium, wurden eine Zeit lang verwendet, zeigten aber eine sehr geringe katalytische Aktivität und schlechte Stereoselektivität bei der Polymerisation von konjugierten Dienen. Die Produktmischungen enthielten oft Oligomere, flüssige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, oder zum Teil vernetzte Polymere. Diese Katalysatorsysteme auf Molybdän-Basis haben deshalb keine industrielle Nützlichkeit.

[0009] Das U.S.-Patent Nr. 3,336,280 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien zu kautschukartigem 1,2-Polybutadien unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das Molybdänpentachlorid, eine Trialkylaluminium-Verbindung, und eine Promoter-Verbindung, ausgewählt aus Ethern, Aminen, Amiden und Alkylidenaminen, umfasst. Das U.S.-Patent Nr. 3,451,987 beschreibt ein Verfahren für die Herstellung von amorphem 1,2-Polybutadien durch Polymerisieren von 1,3-Butadien in Gegenwart eines Katalysatorsystems,

das ein Molybdänhalogenid oder -oxyhalogenid und ein Dialkylaluminiumalkoxid umfasst. Das japanische Patent Nr. 75,154,389 (siehe Chemical Abstracts 1976, Band 84, 151913k) beschreibt ein Verfahren, das kautschukartiges 1,2-Polybutadien durch Polymerisieren von 1,3-Butadien in Gegenwart eines Katalysatorsystems bildet, das aus Molybdänpentachlorid, einer Organoaluminium-Verbindung und Phenol besteht. U.S.-Patent Nr. 4,912,182 beschreibt ein Verfahren zur Synthese von Polybutadien mit hohem Vinylgehalt durch Polymerisation von 1,3-Butadien in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das eine Molybdän-enthaltende Verbindung, hergestellt durch Modifizieren von Molybdänpentachlorid, Molybdäntrichlorid, oder Molybdäntetrachlorid mit einer Alkylcarbonsäure oder einer Arylcarbonsäure, und eine Aluminium-enthaltende Verbindung, hergestellt durch Modifizieren einer Trialkylaluminium-Verbindung mit 2-Allylphenol, umfasst. Diese Molybdän-Katalysatorsysteme bilden jedoch amorphes ataktisches 1,2-Polybutadien, das keine Kristallinität aufweist.

[0010] Aufgrund der Nützlichkeit von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien, und der Tatsache, dass die bisher im Stand der Technik bekannten Katalysatoren viele Nachteile besitzen, wäre es von Vorteil, eine neue und bedeutend verbesserte Katalysatorzusammensetzung zu entwickeln, die eine hohe Katalysatoraktivität und Stereoselektivität zur Polymerisation von 1,3-Butadien zu 1,2-Polybutadien besitzt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Ganz allgemein stellt die vorliegende Erfindung eine Katalysatorzusammensetzung bereit, die die Kombination oder das Reaktionsprodukt der Ingredientien ist, die umfassen: Eine Molybdän-enthaltende Verbindung, ein Hydrogenphosphit und eine Organoaluminium-Verbindung.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt also eine Katalysatorzusammensetzung bereit, die durch ein Verfahren ausgebildet wurde, das die Stufe der Kombination einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, eines Hydrogenphosphits und einer Organoaluminium-Verbindung umfasst.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung von konjugierten Dienpolymeren bereit, wobei das Verfahren die Stufe umfasst: Polymerisieren von konjugierten Dienmonomeren in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge einer Katalysatorzusammensetzung, die durch Kombination einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, eines Hydrogenphosphits und einer Organoaluminium-Verbindung erhalten wurde.

[0014] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien bereit, wobei das Verfahren die Stufe umfasst: Polymerisieren von 1,3-Butadien in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge einer Katalysatorzusammensetzung, die durch Kombination einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, eines Hydrogenphosphits und einer Organoaluminium-Verbindung gebildet wurde.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein konjugiertes Dienpolymer bereit, das hergestellt wird durch Polymerisieren von konjugierten Dienmonomeren mit einer Katalysatorzusammensetzung, die gebildet wurde nach einem Verfahren, umfassend die Stufe: Kombination einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, eines Hydrogenphosphits und einer Organoaluminium-Verbindung.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein syndiotaktisches 1,2-Polybutadienpolymer bereit, das hergestellt wurde durch Polymerisieren von 1,3-Butadienmonomer mit einer Katalysatorzusammensetzung, die gebildet wurde nach einem Verfahren, umfassend die Stufe: Kombination einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, eines Hydrogenphosphits und einer Organoaluminium-Verbindung.

[0017] Vorteilhafterweise weist die Katalysatorzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine sehr hohe katalytische Aktivität und Selektivität zur Polymerisation konjugierter Dienmonomere, wie zum Beispiel 1,3-Butadien, auf. Diese Aktivität und Selektivität ermöglicht es, unter anderen Vorteilen, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien in sehr hohen Ausbeuten mit geringen Katalysatormengen in einer relativ kurzen Polymerisationszeit herzustellen. Signifikanterweise ist die erfindungsgemäße Katalysatorkombination sehr vielseitig und dazu fähig, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem weiten Bereich an Schmelztemperaturen herzustellen, ohne dass ein Katalysatormodifikator notwendig ist, der viele Nachteile auf die Katalysatoraktivität und die Polymerausbeuten aufweisen kann. Zusätzlich enthält die erfindungsgemäße Katalysatorkombination keinen Schwefelwasserstoff, der sehr flüchtig, giftig und feuergefährlich ist, und deshalb werden die Toxizität, der unangenehme Geruch, die Gefahren und die mit der Verwendung von Schwefelkohlenstoff verbundenen Kosten eliminiert. Darüber hinaus ist diese Katalysatorzusammensetzung eine solche auf Molybdän-Basis, und Molybdän-Verbindungen sind im allgemeinen stabil, billig, relativ unschädlich und leicht erhältlich. Zusätzlich weist die Katalysatorzusammensetzung eine hohe katalytische Aktivität in einer Vielzahl von Lösungsmitteln auf, einschließlich von im Hinblick auf den Umweltschutz bevorzugten nichthalogenierten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Detaillierte Beschreibung beispielhafter Ausführungsformen

[0018] Die vorliegende Erfindung richtet sich im allgemeinen auf eine Katalysatorzusammensetzung auf Mo-

lybdän-Basis, auf Verfahren zur Verwendung dieser Katalysatorkombination zur Polymerisation konjugierter Diene, und auf die resultierenden Polymere. Es wurde nun gefunden, dass konjugierte Diene auf effiziente Weise mit einer Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis polymerisiert werden können. Insbesondere 1,3-Butadien kann unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung effizient in syndiotaktisches 1,2-Polybutadien polymerisiert werden.

[0019] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wird durch Kombination von (a) einer Molybdän-enthaltenden Verbindung, (b) einem Hydrogenphosphit, und (c) einer Organoaluminium-Verbindung gebildet. Zusätzlich zu diesen drei Katalysatorbestandteilen (a), (b), und (c) können andere organometallische Verbindungen oder Lewis-Basen, wenn gewünscht, ebenfalls zugefügt werden.

[0020] Verschiedene Molybdän-enthaltende Verbindungen oder Mischungen davon können als Bestandteil (a) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden. Im allgemeinen ist es von Vorteil, Molybdän-enthaltende Verbindungen zu verwenden, die in Kohlenwasserstofflösungsmitteln löslich sind, wie in aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen.

[0021] Kohlenwasserstoff unlösliche Molybdän-enthaltende Verbindungen können jedoch im Polymerisationsmedium suspendiert werden, um die katalytisch aktive Spezies auszubilden, und sind deshalb ebenfalls brauchbar.

[0022] Das Molybdän-Atom in den Molybdän-enthaltenden Verbindungen kann in verschiedenen Oxidationszuständen, die von 0 bis zu +6 reichen, vorliegen. Geeignete Typen von Molybdän-enthaltenden Verbindungen, die verwendet werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Molybdän-carboxylate, Molybdänorganophosphate, Molybdänorganophosphonate, Molybdänorganophosphinate, Molybdän-carbamate, Molybdändithiocarbamate, Molybdän-xanthate, Molybdän- β -diketonate, Molybdänalkoxide oder -aryloxide, Molybdänhalogenide, Molybdänpseudohalogenide, Molybdänoxyhalogenide, und Organomolybdän-Verbindungen.

[0023] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdän-Carboxylate umfassen Molybdänformiat, Molybdänacetat, Molybdänacrylat, Molybdänmethacrylat, Molybdänvaleriat, Molybdängluconat, Molybdäncitrat, Molybdänfurnarat, Molybdänlactat, Molybdänmaleat, Molybdänoxalat, Molybdän-2-ethylhexanoat, Molybdänneodecanoat, Molybdännaphtenat, Molybdänstearat, Molybdänoleat, Molybdänbenzoat und Molybdänpicolinat.

[0024] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänorganophosphate umfassen Molybdändibutylphosphat, Molybdändipentylphosphat, Molybdändihexylphosphat, Molybdändiheptylphosphat, Molybdändioctylphosphat, Molybdän-bis-(1-methylheptyl)phosphat, Molybdän-bis-(2-ethylhexyl)-phosphat, Molybdändidecylphosphat, Molybdändidodecylphosphat, Molybdändioctadecylphosphat, Molybdändiolelphosphat, Molybdändiphenylphosphat, Molybdän-bis-(p-nonylphenyl)-phosphat, Molybdänbutyl-(2-ethylhexyl)-phosphat, Molybdän-(1-methylheptyl)-(2-ethylhexyl)-phosphat, und Molybdän-(2-ethylhexyl)-(p-nonylphenyl)-phosphat.

[0025] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänorganophosphonate umfassen Molybdänbutylphosphonat, Molybdänpentylphosphonat, Molybdänhexylphosphonat, Molybdänheptylphosphonat, Molybdänoctylphosphonat, Molybdän-(1-methylheptyl)phosphonat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-phosphonat, Molybdändecylphosphonat, Molybdändodecylphosphonat, Molybdänoctadecylphosphonat, Molybdänolelphosphonat, Molybdänphenylphosphonat, Molybdän-(p-nonylphenyl)-phosphonat, Molybdänbutylbutylphosphonat, Molybdänpentyl-pentylphosphonat, Molybdänhexyl-hexylphosphonat, Molybdänheptyl-heptylphosphonat, Molybdänoctyl-octylphosphonat, Molybdän-(1-methylheptyl)-(1-methylheptyl)-phosphonat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-(2-ethylhexyl)phosphonat, Molybdändecyl-decylphosphonat, Molybdändodecyl-dodecylphosphonat, Molybdänoctadecyl-octadecylphosphonat, Molybdänolel-olelphosphonat, Molybdänphenylphenylphosphonat, Molybdän-(p-nonylphenyl)-(p-nonylphenyl)-phosphonat, Molybdänbutyl(2-ethylhexyl)-phosphonat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-butylphosphonat, Molybdän-(1-methylheptyl)-(2-ethylhexyl)-phosphonat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-(1-methylheptyl)phosphonat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-(p-nonylphenyl)-phosphonat, und Molybdän-(pnonylphenyl)-(2-ethylhexyl)-phosphonat.

[0026] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänorganophosphinate umfassen Molybdänbutylphosphinat, Molybdänpentylphosphinat, Molybdänhexylphosphinat, Molybdänheptylphosphinat, Molybdänoctylphosphinat, Molybdän-(1-methylheptyl)phosphinat, Molybdän-(2-ethylhexyl)-phosphinat, Molybdändecylphosphinat, Molybdändodecylphosphinat, Molybdänoctadecylphosphinat, Molybdänolelphosphinat, Molybdänphenylphosphinat, Molybdän-(p-nonylphenyl)-phosphinat, Molybdändibutylphosphinat, Molybdändipentylphosphinat, Molybdändihexylphosphinat, Molybdändiheptylphosphinat, Molybdändioctylphosphinat, Molybdän-bis-(1-methylheptyl)phosphinat, Molybdän-bis-(2-ethylhexyl)-phosphinat, Molybdändidecylphosphinat, Molybdändidodecylphosphinat, Molybdändioctadecylphosphinat, Molybdändiolelphosphinat, Molybdändiphenylphosphinat, Molybdän-bis-(p-nonylphenyl)-phosphinat, Molybdänbutyl-(2-ethylhexyl)-phosphinat, Molybdän-(1-methylheptyl)-(2-ethylhexyl)-phosphinat, und Molybdän-(2-ethylhexyl)-(p-nonylphenyl)-phosphinat.

[0027] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdän-carbamate umfassen Molybdändimethylcarbammat, Molybdändiethylcarbammat, Molybdändiisopropylcarbammat, Molybdändibutylcarbammat, und Molybdändibencylcarbammat.

[0028] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdändithiocarbamate umfassen Molybdändimethyldithiocarbamat, Molybdändiethyldithiocarbamat, Molybdändiisopropyldithiocarbamat, Molybdändibutyldithiocarbamat, und Molybdändibenzoyldithiocarbamat.

[0029] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänxanthate umfassen Molybdänmethyloxanthat, Molybdänethyloxanthat, Molybdänisopropyloxanthat, Molybdänbutyloxanthat, und Molybdänbenzyloxanthat.

[0030] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdän- β -diketonate umfassen Molybdänacetylacetonat, Molybdäntrifluoracetylacetonat, Molybdänhexafluoracetylacetonat, Molybdänbenzoylacetonat, Molybdän-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat, Molybdändioxidbis-(acetylacetonat), Molybdändioxid-bis-(trifluoracetylacetonat), Molybdändioxid-bis(hexafluoracetylacetonat), Molybdändioxid-bis-(benzoylacetonat), und Molybdändioxid-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat).

[0031] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänalkoxide oder -aryloxide umfassen Molybdänmethoxid, Molybdänethoxid, Molybdänisopropoxid, Molybdän-2-ethylhexoxid, Molybdänphenoxid, Molybdännonylphenoxid, und Molybdännaphthoxid.

[0032] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänhalogenide umfassen Molybdänhexafluorid, Molybdänpentafluorid, Molybdäntetrafluorid, Molybdäntrifluorid, Molybdänpentachlorid, Molybdäntetrachlorid, Molybdäntrichlorid, Molybdäntetrabromid, Molybdäntribromid, Molybdäntriiodid, und Molybdändiiodid.

[0033] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänpseudo-Halogenide umfassen Molybdäncyanid, Molybdäncyanat, Molybdänthiocyanat, und Molybdänazid.

[0034] Einige spezifische Beispiele geeigneter Molybdänoxyhalogenide umfassen Molybdänoxytetrafluorid, Molybdändioxydifluorid, Molybdänoxytetrachlorid, Molybdänoxytrichlorid, Molybdändioxydichlorid, Molybdänoxytribromid, und Molybdändioxydibromid.

[0035] Der Ausdruck „Organomolybdän-Verbindung“ bezieht sich auf irgendeine Molybdänverbindung, die mindestens eine Molybdän-Kohlenstoff Bindung aufweist. Einige spezifische Beispiele geeigneter Organomolybdän-Verbindungen umfassen Tris-(allyl)molybdän, Tris-(methallyl)-molybdän, Tris-(crotyl)-molybdän, Bis-(cyclopentadienyl)molybdän, Bis-(ethylbenzol)-molybdän, Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)-molybdän, Bis-(mesitylen)-molybdän, Bis-(pentadienyl)-molybdän, Bis-(2,4-dimethylpentadienyl)-molybdän, Bis-(allyl)-tricarbonylmolybdän, Cyclopentadienyl-(pentadienyl)-molybdän, Tetra-(1-norbornyl)-molybdän-(trimethylenmethan)-tetracarbonylmolybdän, Bis-(butadien)-dicarbonylmolybdän, (Butadien)-tetracarbonylmolybdän, und Bis-(cyclooctatetraen)-molybdän.

[0036] Geeignete Hydrogenphosphit-Verbindungen, die als Bestandteil (b) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, sind acyclische Hydrogenphosphite, cyclische Hydrogenphosphite und Mischungen davon.

[0037] Im allgemeinen können acyclische Hydrogenphosphite durch die folgenden tautomeren Keto-Enol-Strukturen dargestellt werden:

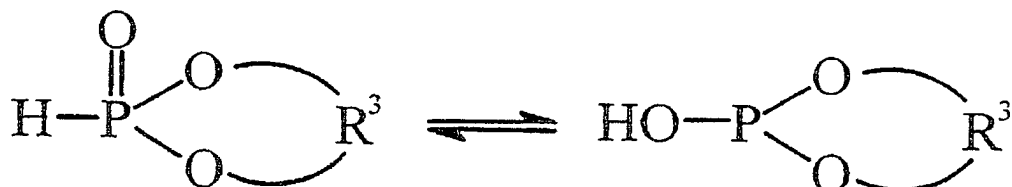


worin R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einwertige organische Gruppen sind. Vorzugsweise sind R^1 und R^2 Hydrocarbylgruppen, wie zum Beispiel, ohne darauf begrenzt zu sein, Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkenyl, Aryl, Allyl, substituiertes Aryl, Aralkyl, Alkaryl und Alkynylgruppen, wobei jede Gruppe vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom enthält, oder die geeignete minimale Zahl an Kohlenstoffatomen zur Bildung der Gruppe, und bis zu 20 Kohlenstoffatome. Diese Hydrocarbylgruppen können Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel, ohne darauf beschränkt zu sein, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Phosphoratom. Die acyclischen Hydrogenphosphite liegen meist als Ketotautomer (links gezeigt) vor, wobei das Enoltautomer (rechts gezeigt) der geringere Anteil ist. Die Gleichgewichtskonstante des vorstehend angegebenen tautomeren Gleichgewichts hängt von Faktoren ab, wie der Temperatur, der Art der R^1 - und R^2 -Gruppen, der Art des Lösungsmittels, und dergleichen. Beide Tautomere können in dimeren, trimeren oder oligomeren Formen durch Wasserstoffbindungen assoziiert sein. Jede der zwei Tautomeren oder Mischungen davon können verwendet werden.

[0038] Einige repräsentative, aber nicht einschränkende Beispiele geeigneter acyclischer Hydrogenphosphite sind Dimethylhydrogenphosphit, Diethylhydrogenphosphit, Dibutylhydrogenphosphit, Dihexylhydrogenphosphit, Dioctylhydrogenphosphit, Didecylhydrogenphosphit, Didodecylhydrogenphosphit, Dioctadecylhydrogenphosphit, Bis(2,2,2-trifluorethyl)-hydrogenphosphit, Diisopropylhydrogenphosphit, Bis-(3,3-dimethyl-2-butyl)-hydrogenphosphit, Bis-(2,4-dimethyl-3-pentyl)-hydrogenphosphit, Di-*t*-butylhydrogenphosphit, Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphit, Dineopentylhydrogenphosphit, Bis-(cyclopropylmethyl)-hydrogenphosphit, Bis-(cyclobutylmethyl)-hydrogenphosphit, Bis-(cyclopentylmethyl)-hydrogenphosphit, Bis-(cyclohexylmethyl)-hydrogenphosphit, Dicyclobutylhydrogenphosphit, Dicyclopentylhydrogenphosphit, Dicyclohexylhydro-

genphosphit, Dimethylhydrogenphosphit, Diphenylhydrogenphosphit, Dinaphthylhydrogenphosphit, Dibenzylhydrogenphosphit, Bis-(1-naphthylmethyl)hydrogenphosphit, Diallylhydrogenphosphit, Dimethallylhydrogenphosphit, Dicrotylhydrogenphosphit, Ethylbutylhydrogenphosphit, Methylhexylhydrogenphosphit, Methylneopentylhydrogenphosphit, Methylphenylhydrogenphosphit, Methylcyclohexylhydrogenphosphit, Methylbenzylhydrogenphosphit, und dergleichen. Mischungen der obigen Dihydrocarbylhydrogenphosphite können ebenfalls verwendet werden.

[0039] Im allgemeinen enthalten cyclische Hydrogenphosphite eine zweiwertige organische Gruppe, die die Brücke zwischen den zwei Sauerstoffatomen bildet, die an das Phosphoratom einzeln gebunden sind. Diese cyclischen Hydrogenphosphite können durch die folgenden tautomeren Keto-Enol-Strukturen dargestellt werden:



worin R^3 eine zweiwertige organische Gruppe ist. Vorzugsweise ist R^3 eine Hydrocarbylengruppe, wie zum Beispiel, ohne darauf begrenzt zu sein, Alkylen, Cycloalkylen, substituiertes Alkylen, substituiertes Cycloalkylen, Alkenylen, Cycloalkenylen, substituiertes Alkenylen, substituiertes Cycloalkenylen, Arylen, und substituierte Arylengruppen, wobei jede Gruppe vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom enthält, oder die geeignete minimale Zahl von Kohlenstoffatomen zur Bildung der Gruppe, und zwar bis zu 20 Kohlenstoffatomen. Diese Hydrocarbylengruppen können Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel, ohne darauf begrenzt zu sein, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Phosphoratom. Die cyclischen Hydrogenphosphite liegen vorzugsweise als Ketotautomeren (linke Seite) vor, wobei das Enoltautomer (rechte Seite) den geringeren Anteil bildet. Die Gleichgewichtskonstante für das vorstehend genannte tautomere Gleichgewicht ist abhängig von Faktoren wie zum Beispiel der Temperatur, der Art der R^3 -Gruppe, der Art des Lösungsmittels und der gleichen. Beide Tautomeren können in dimeren, trimeren oder oligomeren Formen durch Wasserstoffbindungen assoziiert sein. Jede der zwei Tautomeren oder Mischungen davon können verwendet werden.

[0040] Die cyclischen Hydrogenphosphite können durch Umesterungsreaktion eines acyclischen Dihydrocarbylhydrogenphosphits (normalerweise Dimethylhydrogenphosphit oder Diethylhydrogenphosphit) mit einem Alkylendiol oder einem Arylendiol hergestellt werden. Die Verfahren dieser Umesterungsreaktion sind für einen Fachmann auf diesem Gebiet allgemein bekannt. Typischerweise wird die Umesterung durch Erhitzen einer Mischung eines acyclischen Dihydrocarbylhydrogenphosphits und eines oder eines Arylendiols durchgeführt. Nachfolgende Destillation des Seitenprodukts-Alkohols (üblicherweise Methanol oder Ethanol), die sich aus der Umesterungsreaktion ergeben, lassen das neugebildete cyclische Hydrogenphosphit zurück.

[0041] Einige spezifische Beispiele für geeignete cyclische Alkylenhydrogenphosphite sind 2-Oxo-(2H)-5-butyl-5-ethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-5-ethyl-5-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-5,5-diethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-5-methyl-5-propyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-4-propyl-5-ethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan, 2-Oxo-(2H)-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan, und dergleichen. Mischungen der obigen cyclischen Alkylenhydrogenphosphite können ebenfalls verwendet werden.

[0042] Einige spezifische Beispiele für geeignete cyclische Arylenhydrogenphosphite sind 2-Oxo(2H)-4,5-benzo-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,5-(3-methylbenzo)-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,5-(4-methylbenzo)-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,5-(4-tertbutylbenzo)-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Oxo-(2H)-4,5-naphthalo-1,3,2-dioxaphospholan, und dergleichen. Mischungen der obigen cyclischen Arylenhydrogenphosphite können ebenfalls verwendet werden.

[0043] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis umfasst ferner eine Organoaluminium-Verbindung, die als Bestandteil (c) bezeichnet wurde. Der Ausdruck „Organoaluminium-Verbindung“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf irgendeine Aluminium-Verbindung, die mindestens eine Aluminium-Kohlenstoff Bindung enthält. Im allgemeinen ist es von Vorteil, Organoaluminium-Verbindungen zu verwenden, die in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel löslich sind.

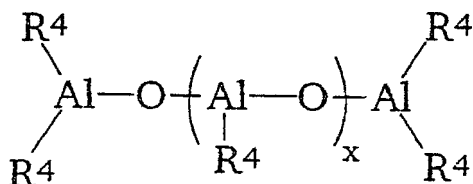
[0044] Eine bevorzugte Klasse von Organoaluminium-Verbindungen, die verwendet werden können, wird durch die allgemeine Formel AlR_nX_{3-n} dargestellt, worin jedes R, welches gleich oder verschieden sein kann, eine einwertige organische Gruppe ist, die an das Aluminiumatom über ein Kohlenstoffatom gebunden ist, und worin jedes X, das gleich oder verschieden sein kann, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylatgruppe, eine Alkoxidgruppe, oder eine Aryloxidgruppe sein kann, und worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3

ist. Vorzugsweise ist jedes R eine Hydrocarbylgruppe, wie zum Beispiel, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkenyl, Aryl, Allyl, substituiertes Aryl, Aralkyl, Alkaryl, und Alkynylgruppen, von denen jede Gruppe vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom enthält, oder die geeignete minimale Zahl an Kohlenstoffatomen zur Bildung der Gruppe, und bis zu circa 20 Kohlenstoffatomen. Diese Hydrocarbylgruppen können Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel, ohne darauf beschränkt zu sein, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Phosphoratome. Vorzugsweise ist X eine Carboxylatgruppe, eine Alkoxidgruppe, oder eine Aryloxidgruppe, wobei jede Gruppe vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom enthält, oder die geeignete minimale Zahl an Kohlenstoffatomen zur Bildung dieser Gruppe, bis zu circa 20 Kohlenstoffatomen.

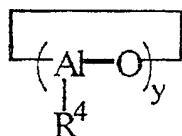
[0045] Solche geeignete Arten von Organoaluminium-Verbindungen, die verwendet werden können, sind somit, ohne darauf beschränkt zu sein, Trihydrocarbylaluminium, Dihydrocarbylaluminiumhydrid, Hydrocarbylaluminiumdihydrid, Hydrocarbylaluminiumdihalogenid, Dihydrocarbylaluminiumhalogenid, Dihydrocarbylaluminiumcarboxylat, Hydrocarbylaluminium-bis-(carboxylat), Dihydrocarbylaluminiumalkoxid, Hydrocarbylaluminiumdialkoxid, Dihydrocarbylaluminiumaryloxid, Hydrocarbylaluminiumdiaryloxid, und dergleichen, und Mischungen davon. Trihydrocarbylaluminium-Verbindungen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0046] Einige spezifische Beispiele für Organoaluminium-Verbindungen, die verwendet werden können, umfassen Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-noctylaluminium, Tricyclohexylaluminium, Triphenylaluminium, Tri-p-tolyl-aluminium, Tribenzylaluminium, Diethylphenylaluminium, Diethyl-p-tolylaluminium, Diethylbenzylaluminium, Ethyldiphenylaluminium, Ethyldi-p-tolylaluminium, Ethyldibenzylaluminium, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Di-noctylaluminiumhydrid, Diphenylaluminiumhydrid, Di-p-tolyl-Aluminiumhydrid, Dibenzylaluminiumhydrid, Phenylethylaluminiumhydrid, Phenyl-n-propylaluminiumhydrid, Phenylisopropylaluminiumhydrid, Phenyl-n-butylaluminiumhydrid, Phenylisobutylaluminiumhydrid, Phenyl-n-octylaluminiumhydrid, p-Tolylenylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-propylaluminiumhydrid, p-Tolylisopropylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-butylaluminiumhydrid, p-Tolyl-isobutylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-octylaluminiumhydrid, Benzylethylaluminiumhydrid, Benzyl-n-propylaluminiumhydrid, Benzylisopropylaluminiumhydrid, Benzyl-n-butylaluminiumhydrid, Benzylisobutylaluminiumhydrid, und Benzyl-n-octylaluminiumhydrid, Ethylaluminiumdihydrid, n-Propylaluminiumdihydrid, Isopropylaluminiumdihydrid, n-Butylaluminiumdihydrid, Isobutylaluminiumdihydrid, n-Octylaluminiumdihydrid, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumbromid, Diethylaluminiumbromid, Dimethylaluminiumfluorid, Diethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdibromid, Ethylaluminiumdibromid, Methylaluminiumdifluorid, Ethylaluminiumdifluorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhexanoat, Diethylaluminiumoctoat, Diisobutylaluminium-2-ethylhexanoat, Dimethylaluminiumneodecanoat, Diethylaluminiumstearat, Diisobutylaluminiumoleat, Methylaluminium-bis(hexanoat), Ethylaluminium-bis(octoat), Isobutylaluminium-bis(2-ethylhexanoat), Methylaluminium-bis(neodecanoat), Ethylaluminium-bis(stearat), Isobutylaluminium-bis(oleat), Dimethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiummethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Dimethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiummethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Dimethylaluminiumphenoxid, Diethylaluminiumphenoxid, Diisobutylaluminiumphenoxid, Methylaluminiumdimethoxid, Ethylaluminiumdimethoxid, Isobutylaluminiumdimethoxid, Methylaluminiumdiethoxid, Ethylaluminiumdiethoxid, Isobutylaluminiumdiethoxid, Methylaluminiumdiphenoxid, Ethylaluminiumdiphenoxid, Isobutylaluminiumdiphenoxid, und der gleichen, und Mischungen davon.

[0047] Eine andere Klasse an Organoaluminium-Verbindungen, die verwendet werden kann, sind Aluminoxane. Aluminoxane sind allgemein bekannt und umfassen oligomere lineare Aluminoxane, die durch die allgemeine Formel dargestellt werden können:



und oligomere cyclische Aluminoxane, die durch die allgemeine Formel dargestellt werden



worin x eine ganze Zahl von 1 bis circa 100 ist, vorzugsweise circa 10 bis circa 50; y eine ganze Zahl von 2 bis circa 100, vorzugsweise circa 3 bis circa 20; und jeder Rest R⁴, der gleich oder verschieden sein kann, ist

eine einwertige organische Gruppe, die an das Aluminiumatom über ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Vorzugsweise ist jedes R^4 eine Hydrocarbylgruppe, wie zum Beispiel, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkenyl, Aryl, Allyl, substituiertes Aryl, Aralkyl, Alkaryl, und Alkynylgruppen, von denen jede Gruppe vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom enthält, oder die geeignete minimale Anzahl an Kohlenstoffatomen, um die Gruppe zu bilden, und bis zu circa 20 Kohlenstoffatomen. Diese Hydrocarbylgruppen können Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel, ohne darauf beschränkt zu sein, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Phosphoratome. Es ist anzumerken, dass die Zahl der Mole an Aluminoxan, wie sie hier verwendet wird, sich auf die Zahl der Mole der Aluminiumatome und nicht auf die Zahl der Mole der oligomeren Aluminoxanmoleküle bezieht. Diese Übereinkunft wird auf dem Gebiet der Katalyse unter Verwendung von Aluminoxanen allgemein verwendet.

[0048] Im allgemeinen können Aluminoxane hergestellt werden durch Umsetzung von Trihydrocarbylaluminium-Verbindungen mit Wasser. Diese Reaktion kann nach bekannten Verfahren durchgeführt werden, wie zum Beispiel (1) einem Verfahren, bei dem die Trihydrocarbylaluminium-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird und dann mit Wasser in Kontakt gebracht wird, (2) einem Verfahren, bei dem die Trihydrocarbylaluminium-Verbindung mit Kristallwasser, das zum Beispiel in Metallsalzen enthalten ist, oder mit Wasser, das in anorganischen oder organischen Verbindungen absorbiert ist, umgesetzt wird, und (3) einem Verfahren, bei dem die Trihydrocarbylaluminium-Verbindung zum Monomer oder zur Monomerlösung, die oligomerisiert werden soll, zugegeben wird, und dann Wasser zugegeben wird.

[0049] Einige spezifische Beispiele für Aluminoxan-Verbindungen, die verwendet werden können, umfassen Methylaluminoxan (MAO), modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO), Ethylaluminoxan, Butylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, und dergleichen, und Mischungen davon. Isobutylaluminoxan ist besonders brauchbar wegen seiner Verfügbarkeit und Löslichkeit in cycloaliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln. Modifiziertes Methylaluminoxan kann durch Substitution von circa 20–80% der Methylgruppen von Methylaluminoxan mit C_2 - bis C_{12} -Hydrocarbylgruppen, vorzugsweise mit Isobutylgruppen, nach einem für einen Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0050] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung hat eine sehr hohe katalytische Aktivität innerhalb eines weiten Bereiches an Katalysatorkonzentration und Verhältnis an Katalysatorbestandteilen. Die Polymere, die die wünschenswertesten Eigenschaften besitzen, werden jedoch mit einem engeren Bereich an Katalysatorkonzentrationen und Katalysatorbestandteilverhältnissen erhalten. Außerdem wird angenommen, dass die drei Katalysatorbestandteile (a), (b) und (c) miteinander in Wechselwirkung treten können, um eine aktive Katalysatorspezies auszubilden. Demgemäß ist die optimale Konzentration für irgendeinen Katalysatorbestandteil abhängig von den Konzentrationen der anderen Katalysatorbestandteile. Das Mol-Verhältnis von Hydrogenphosphit zur Molybdän-enhaltenden Verbindung (P/Mo) kann von circa 0.5:1 bis circa 50:1, vorzugsweise von circa 1:1 bis circa 25:1, und insbesondere von circa 2:1 bis circa 10:1 variiert werden. Wenn der Bestandteil (c) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung Organoaluminium-Verbindungen, die durch die Formel AlR_nX_{3-n} definiert sind, enthält, kann das Mol-Verhältnis der Organoaluminium-Verbindung zur Molybdän-enhaltenden Verbindung (Al/Mo) von circa 1:1 bis circa 100:1, vorzugsweise von circa 3:1 bis circa 50:1, und insbesondere von circa 5:1 bis circa 25:1 variiert werden. Wenn der Bestandteil (c) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung ein Aluminoxan enthält, kann das Mol-Verhältnis des Aluminoxans zur Molybdän-enhaltenden Verbindung (Al/Mo) von circa 5:1 bis circa 500:1, insbesondere von circa 10:1 bis circa 200:1, und insbesondere von circa 20:1 bis circa 100:1 variiert werden.

[0051] Wie vorstehend erläutert, wird die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung vorzugsweise ausgebildet durch Kombinieren der drei Katalysatorbestandteile (a), (b) und (c). Obwohl angenommen wird, dass sich aus dieser Kombination eine aktive Katalysatorspezies ergibt, ist der Grad der Wechselwirkung oder Reaktion zwischen den verschiedenen Bestandteilen oder Komponenten nicht mit großer Sicherheit bekannt. Es sollte deshalb darauf geachtet werden, dass der Ausdruck „Katalysatorzusammensetzung“ verwendet wurde, um eine einfache Mischung der Bestandteile, einen Komplex der verschiedenen Bestandteile, der durch physikalische oder chemische Anziehungskräfte verursacht wird, ein chemisches Reaktionsprodukt der Bestandteile, oder eine Kombination der vorstehenden Arten umfasst.

[0052] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung kann ausgebildet werden durch Kombinieren oder Mischen der Katalysatorbestandteile oder Komponenten, indem man zum Beispiel eine der folgenden Methoden verwendet:

Die Katalysatorzusammensetzung kann zunächst in situ gebildet werden, indem man die drei Katalysatorbestandteile zu einer Lösung gibt, die Monomer und Lösungsmittel enthält, oder bloß Monomer, und zwar entweder stufenweise oder gleichzeitig. Wenn die Katalysatorbestandteile stufenweise zugegeben werden, ist die Folge, in der die Bestandteile zugegeben werden, nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch die Molybdän-enhaltende Verbindung zuerst zugegeben, danach das Hydrogenphosphit, und dann folgt die Organoaluminium-Verbindung.

[0053] Zweitens können die drei Katalysatorbestandteile außerhalb des Polymerisationssystems bei einer geeigneten Temperatur vorgemischt werden, die im allgemeinen von circa -20°C bis circa 80°C beträgt, und die

resultierende Katalysatorzusammensetzung wird dann der Monomerlösung zugegeben.

[0054] Drittens kann die Katalysatorzusammensetzung in Gegenwart des Monomers vorgebildet werden. Das heißt, die drei Katalysatorbestandteile werden in Gegenwart einer geeigneten Menge an Monomer bei einer geeigneten Temperatur vorgemischt, die im allgemeinen circa -20°C bis circa 80°C beträgt. Die Menge an Monomer, die für die Katalysator-Vorformung verwendet wird, kann im Bereich von circa 1 bis circa 500 mol pro mol der Molybdän-enhaltenden Verbindung liegen, vorzugsweise von circa 4 bis circa 100 mol pro mol der Molybdän-enhaltenden Verbindung, und insbesondere von circa 10 bis circa 50 mol pro mol der Molybdän-enhaltenden Verbindung. Die resultierende Katalysatorzusammensetzung wird dann dem Rest des zu polymerisierenden Monomers zugegeben.

[0055] Viertens kann die Katalysatorzusammensetzung unter Verwendung eines Zwei-Stufen-Verfahrens gebildet werden. Die erste Stufe umfasst die Kombination der Molybdän-enhaltenden Verbindung mit der Organoaluminium-Verbindung in Gegenwart einer kleinen Menge an Monomer bei einer geeigneten Temperatur, die im allgemeinen circa -20°C bis circa 80°C beträgt. In der zweiten Stufe wird die vorstehende Reaktionsmischung und das Hydrogenphosphit entweder stufenweise oder gleichzeitig zum Rest des zu polymerisierenden Monomers zugegeben.

[0056] Fünftens kann ein alternatives Zwei-Stufen-Verfahren verwendet werden. Zuerst wird durch Vorkombinieren der Molybdän-enhaltenden Verbindung mit dem Hydrogenphosphit ein Molybdän-Ligand-Komplex ausgebildet. Nach seiner Ausbildung wird dieser Molybdän-Ligand-Komplex dann mit der Organoaluminium-Verbindung kombiniert, um die aktive Katalysatorspezies auszubilden. Der Molybdän-Ligand-Komplex kann getrennt oder in Gegenwart des Monomers, das polymerisiert werden soll, gebildet werden. Diese Komplexbildungsreaktion kann bei irgendeiner geeigneten Temperatur unter Normaldruck durchgeführt werden, aber für eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit ist es bevorzugt, diese Reaktion bei Raumtemperatur oder darüber durchzuführen. Die Temperatur und Zeit, die für die Bildung des Molybdän-Ligand-Komplexes gebraucht wird, hängt von verschiedenen Variablen ab, einschließlich der besonderen Ausgangsmaterialien und des verwendeten Lösungsmittels. Nach Bildung des Molybdän-Ligand-Komplexes kann dieser ohne Isolierung aus der Komplexbildungs-Reaktionsmischung verwendet werden. Wenn gewünscht, kann jedoch der Molybdän-Ligand-Komplex aus der Komplexbildungs-Reaktionsmischung vor der Verwendung isoliert werden.

[0057] Wenn eine Lösung der Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis oder einer oder mehrerer der Katalysatorbestandteile außerhalb des Polymerisationssystems, wie in den vorstehenden Methoden angegeben, hergestellt wird, wird vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel oder ein Träger verwendet. Geeignete Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie zum Beispiel aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe, und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe. Nicht einschränkende Beispiele aromatischer Kohlenwasserstofflösungsmittel umfassen Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Mesitylen und dergleichen. Nicht einschränkende Beispiele aliphatischer Kohlenwasserstofflösungsmittel umfassen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, Isopentan, Isohexane, Isopentane, Isooctane, 2,2-Dimethylbutan, Petrolether, Kerosin, Lösungsbenzin, und dergleichen. Nichtbeschränkende Beispiele für cycloaliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel umfassen Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan, und dergleichen. Handelsübliche Mischungen der obigen Kohlenwasserstoffe können ebenfalls verwendet werden. Aus Umweltgründen sind aliphatische und cycloaliphatische Lösungsmittel besonders bevorzugt. Die vorstehenden organischen Lösungsmittel können dazu dienen, um die Katalysatorzusammensetzung oder die Bestandteile zu lösen, oder das Lösungsmittel kann einfach als Träger dienen, indem die Katalysatorzusammensetzung oder die Bestandteile suspendiert sein können.

[0058] Wie vorstehend beschrieben, zeigt die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine sehr hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation konjugierter Diene. Einige spezifische Beispiele für konjugierte Diene, die polymerisiert werden können, umfassen 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2-Ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-1,3-pentadien, 3-Methyl-1,3-pentadien, 4-Methyl-1,3-pentadien und 2,4-Hexadien. Mischungen von zwei oder mehr konjugierten Dienen können ebenfalls in einer Copolymerisation verwendet werden. Die bevorzugten konjugierten Diene sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien und 1,3-Hexadien. Das besonders bevorzugte Monomer ist 1,3-Butadien, weil die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung vorteilhafterweise für die Polymerisation von 1,3-Butadien in syndiotaktisches 1,2-Polybutadien eine sehr hohe katalytische Aktivität und Stereoselektivität zeigt.

[0059] Erfindungsgemäß wird die Herstellung der konjugierten Dienpolymere, wie zum Beispiel syndiotaktischem 1,2-Polybutadien, erreicht, indem man die konjugierten Dienmonomere in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge der vorstehenden Katalysatorzusammensetzung polymerisiert. Es ist eine Vielzahl an Verfahren verfügbar, um die Bestandteile der Katalysatorzusammensetzung in Kontakt mit den vorstehend beschriebenen konjugierten Dienen zu bringen. Um zu verstehen, was unter katalytisch wirksamer Menge verstanden wird, muss man wissen, dass die gesamte Katalysatorkonzentration, die in der Polymerisationsmasse verwendet wird, von der Wechselwirkung verschiedener Faktoren abhängt, wie zum Beispiel der Reinheit der Bestandteile, der Polymerisationstemperatur, der Polymerisationsrate und der gewünschten Umwandlung, und vielen anderen Faktoren. Deshalb kann eine spezifische gesamte Katalysatorkonzentration nicht definitiv

angegeben werden, sondern nur, dass katalytisch wirksame Mengen der bestimmten Katalysatorbestandteile verwendet werden sollen. Im allgemeinen kann die Menge der verwendeten Molybdän-enthaltenden Verbindung von circa 0.01 bis circa 2 mmol pro 100 g konjugierte Dienmonomere, vorzugsweise von circa 0.02 bis circa 1.0 mmol pro 100 g konjugierte Dienmonomere, und insbesondere von circa 0.05 bis circa 0.5 mmol pro 100 g konjugierte Dienmonomere variiert werden.

[0060] Die erfindungsgemäße Polymerisation der konjugierten Dienmonomere wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel oder Verdünner durchgeführt. Deshalb kann ein Lösungs-Polymerisationssystem verwendet werden, indem sowohl das zu polymerisierende Monomer und das gebildete Polymer im Polymerisationsmedium löslich sind. Alternativ kann ein Fällungs-Polymerisationssystem verwendet werden, indem man ein Lösungsmittel auswählt, in dem das gebildete Polymer unlöslich ist. In beiden Fällen wird zur Menge des organischen Lösungsmittels, das zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung auf Molybdän-Basis verwendet wird, eine weitere Menge des organischen Lösungsmittels zum Polymerisationssystem zugegeben. Das zusätzliche organische Lösungsmittel kann entweder das gleiche oder verschieden sein von dem organischen Lösungsmittel, das in der Katalysatorlösung vorhanden ist. Normalerweise ist es wünschenswert, ein organisches Lösungsmittel auszuwählen, das im Hinblick auf die zur Katalyse der Polymerisation verwendete Katalysatorzusammensetzung inert ist. Geeignete Typen organischer Lösungsmittel, die als Verdünner verwendet werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Einige repräsentative Beispiele geeigneter aliphatischer Lösungsmittel umfassen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, Isopentan, Isohexane, Isopentane, Isooctane, 2,2-Dimethylbutan, Petrolether, Kerosin, Lösungsbenzin und dergleichen. Einige repräsentative Beispiele für geeignete cycloaliphatische Lösungsmittel umfassen Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan und dergleichen. Einige repräsentative Beispiele für geeignete aromatische Lösungsmittel umfassen Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Mesitylen und dergleichen. Handelsübliche Mischungen der obigen Kohlenwasserstoffe können ebenfalls verwendet werden. Aus Umweltschutzgründen werden aliphatische und cycloaliphatische Lösungsmittel stark bevorzugt.

[0061] Die Konzentration der zu polymerisierenden konjugierten Dienmonomere ist nicht auf einen bestimmten Bereich begrenzt. Im allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, dass die Konzentration des im Polymerisationsmedium am Beginn der Polymerisation vorhandenen Monomers in einem Bereich von circa 3 Gew.-% bis circa 80 Gew.-% liegt, vorzugsweise von circa 5 Gew.-% bis circa 50 Gew.-%, und insbesondere von circa 10 Gew.-% bis circa 30 Gew.-%.

[0062] Die erfindungsgemäße Polymerisation der konjugierten Dienmonomere kann als Polymerisation in der Masse durchgeführt werden, was sich auf eine Polymerisation bezieht, in der keine Lösungsmittel verwendet werden. Die Polymerisation in der Masse kann entweder in kondensierter flüssiger Phase oder in Gasphase durchgeführt werden.

[0063] Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Polymerisation der konjugierten Dienmonomere kann ein Molekulargewichtregulator verwendet werden, um das Molekulargewicht der herzustellenden konjugierten Dienpolymere zu kontrollieren. Im Ergebnis kann der Rahmen des Polymerisationssystems deshalb in einer solchen Weise ausgeweitet werden, dass es für die Herstellung von konjugierten Dienpolymeren mit einem weiten Bereich an Molekulargewichten verwendet werden kann. Geeignete Typen von Molekulargewichtregulatoren, die verwendet werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, α -Olefine, wie zum Beispiel Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen; akkumulierte Diolefine, wie zum Beispiel Allen und 1,2-Butadien; nichtkonjugierte Diolefine, wie zum Beispiel 1,6-Octadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 1,5-Cyclooctadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 1,4-Cyclohexadien, 4-Vinylcyclohexen, 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1-6-Heptadien, 1,2-Divinylcyclohexan, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, Dicyclopentadien und 1,2,4-Trivinylcyclohexan; Acetylene, wie zum Beispiel Acetylen, Methylacetylen und Vinylacetylen; und Mischungen davon. Die Menge des verwendeten Molekulargewichtsregulators, ausgedrückt in 100 Gewichtsteilen konjugierter Dienmonomere (phm), beträgt circa 0.01 bis circa 10 phm, vorzugsweise circa 0.02 bis circa 2 phm, und insbesondere circa 0.05 bis circa 1 phm.

[0064] Das Molekulargewicht der herzustellenden konjugierten Dienpolymere kann wirksam auch durch Polymerisieren konjugierter Dienmonomere in Gegenwart von Wasserstoffgas kontrolliert werden. In diesem Fall liegt der bevorzugte Partialdruck an Wasserstoffgas im Bereich von circa 0.01 bis circa 50 Atmosphären.

[0065] Die erfindungsgemäße Polymerisation der konjugierten Dienmonomere kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt werden. Im halbkontinuierlichen Verfahren wird das Monomer intermittierend in einer Menge zugesetzt, die notwendig ist, um das bereits polymerisierte Monomer zu ersetzen. In jedem Fall wird die Polymerisation zweckmäßigerweise unter anaeroben Bedingungen unter Verwendung eines inerten Schutzgases, wie zum Beispiel Stickstoff, Argon und Helium, unter mäßigem bis starkem Rühren durchgeführt. Die praktisch verwendete Polymerisationstemperatur kann in einem weiten Bereich variieren, und zwar von einer niedrigen Temperatur, wie zum Beispiel -10°C oder darunter, bis zu einer hohen Temperatur, wie zum Beispiel 100°C oder darüber, wobei der bevorzugte Temperaturbereich circa 20°C bis circa 90°C ist. Die Polymerisationswärme kann durch externe Kühlung, Kühlung durch Verdampfen des Monomers oder

des Lösungsmittels, oder einer Kombination der beiden Methoden abgeführt werden. Obwohl der verwendete Polymerisationsdruck in einem breiten Bereich variieren kann, beträgt der bevorzugte Druckbereich circa 1 Atmosphäre bis circa 10 Atmosphären.

[0066] Sobald die gewünschte Konvertierung erreicht ist, kann die Polymerisation durch Zugabe eines Polymerisationsabbruchmittels, das den Katalysator inaktiviert, beendet werden. Typischerweise ist das verwendete Abbruchmittel eine protische Verbindung, die, ohne darauf beschränkt zu sein, umfasst: Einen Alkohol, eine Carbonsäure, eine anorganische Säure, Wasser, oder eine Mischung davon. Ein Antioxidans, wie zum Beispiel 2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenol, kann zusammen mit, vor oder nach Zugabe des Abbruchmittels zugegeben werden. Die Menge des verwendeten Antioxidans liegt vorzugsweise im Bereich von 0.2 Gew.-% bis 1 Gew.-% des Polymerprodukts. Wenn die Polymerisationsreaktion beendet wurde, kann das Polymer aus der Polymerisationsmischung nach konventionellen Verfahren der Desolvatisierung und Trocknung gewonnen werden. Das Polymer kann zum Beispiel aus der Polymerisationsmischung durch Koagulation der Polymerisationsmischung mit einem Alkohol, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, oder Isopropanol koaguliert werden, oder durch Dampfdestillation des Lösungsmittels und des unumgesetzten Monomers, mit nachfolgender Filtration. Das polymere Produkt wird dann getrocknet, um restliche Mengen an Lösungsmittel und Wasser zu entfernen.

[0067] Wie vorstehend angegeben, richtet sich eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung auf eine Katalysatorzusammensetzung zur Synthese von kristallinen konjugierten Dienpolymeren, wie zum Beispiel syndiotaktischem 1,2-Polybutadien. Vorteilhafterweise kann die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung so manipuliert werden, um die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens zu variieren. Das syndiotaktische 1,2-Polybutadien, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung hergestellt wurde, kann verschiedene Schmelztemperaturen, Molekulargewichte, 1,2-Bindungsgehalte, und syndiotaktische Eigenschaften enthalten, von denen alle von der Auswahl der Katalysatorbestandteile und des Verhältnisses der Bestandteile abhängen. Es wurde zum Beispiel gefunden, dass die Schmelztemperatur von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien durch Synthese des Polymers mit dem erfindungsgemäßen Katalysator, worin die verwendete Organoaluminium-Verbindung eine sterisch gehinderte Hydrocarbylgruppe enthält, erhöht werden kann. Nicht einschränkende Beispiele dieser sterisch gehinderten Hydrocarbylgruppen umfassen Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl- und Neopentylgruppen, von denen alle vorstehend vollständig beschrieben wurden. Die Verwendung acyclischer Hydrogenphosphite anstelle von cyclischen Hydrogenphosphiten kann ebenfalls syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einer erhöhten Schmelztemperatur ergeben.

[0068] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform können syndiotaktische 1,2-Polybutadien-Polymere mit einer Schmelztemperatur von circa 100°C bis circa 220°C hergestellt werden. Insbesondere können syndiotaktische 1,2-Polybutadien-Polymere mit einer Schmelztemperatur von circa 120°C bis circa 210°C, und vor allem von circa 130°C bis circa 200°C, hergestellt werden. Der Gehalt an 1,2-Bindung beträgt vorzugsweise circa 50% bis circa 99%, und insbesondere circa 70% bis 98%. Die Syndiotaktizität beträgt vorzugsweise circa 50% bis circa 99%, insbesondere circa 60% bis circa 98%, und in erster Linie circa 70% bis circa 98%.

[0069] Das mit der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung hergestellte syndiotaktische 1,2-Polybutadien hat viele Verwendungen. Es kann mit verschiedenen Kautschuken gemischt werden, um deren Eigenschaften zu verbessern. Es kann zum Beispiel in Elastomere eingebaut werden, um die Grünfestigkeit dieser Elastomere zu verbessern, insbesondere in Reifen. Die Untertags- oder Verstärkungskarkasse von Reifen ist insbesondere gegenüber einer Verformung während der Reifenbildungs- und Härtungsverfahren anfällig. Aus diesem Grund ist der Einbau des syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens in Kautschukzusammensetzungen, die als Unterlagenkarkasse für Reifen verwendet werden, besonders nützlich, um diese Verformung zu verhindern oder zu minimieren. Zusätzlich kann der Einbau von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien in Laufflächenzusammensetzungen den Wärmestau verhindern und die Rissbildungs- und Abnutzungserscheinungen von Reifen verbessern. Das syndiotaktische 1,2-Polybutadien ist auch für die Herstellung von Filmen und Verpackungsmaterialien und in vielen Formgebungsverfahren von Nutzen.

[0070] Um die praktische Bedeutung der vorliegenden Erfindung aufzuzeigen, wurden die nachstehenden Beispiele hergestellt und getestet, so wie nachstehend im Abschnitt „General Experimentation“ (Allgemeine Versuche) beschrieben. Die Beispiele sollen jedoch keinesfalls als Beschränkung des Rahmens der Erfindung angesehen werden. Der Rahmen der Erfindung wird nur durch die Ansprüche definiert.

Allgemeine Versuche

Beispiel 1

[0071] Ein ofengetrockneter 1-Liter-Glaskolben wurde mit einer selbstabdichtenden Gummiverkleidung und einem perforierten Metalldeckel abgedeckt. Nachdem der Kolben sorgfältig mit einem Strom von trockenem Stickstoffgas gespült wurde, wurde er mit 68 g Hexan und 182 g 1,3-Butadien/Hexan-Mischung, die 27.5

Gew.-% 1,3-Butadien enthielt, beschickt. Die nachfolgenden Katalysatorbestandteile wurden dem Kolben in der folgenden Reihenfolge zugegeben:

(1) 0.15 mmol Molybdän-2-ethylhexanoat, (2) 0.60 mmol Bis-(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit, und (3) 2.25 mmol Triisobutylaluminium. Der Kolben wurde 6 Stunden in einem bei 65°C gehaltenen Wasserbad geschüttelt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 10 ml Isopropanol, das 0.5 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol enthielt, beendet. Die Polymerisationsmischung wurde mit 3 l Isopropanol koaguliert. Das resultierende syndiotaktische 1,2-Polybutadien wurde durch Filtration isoliert und unter Vakuum bei 60°C auf ein konstantes Gewicht getrocknet. Die Ausbeute an Polymer betrug 47.5 g (95%). Wie durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) bestimmt, besaß das Polymer eine Schmelztemperatur von 189°C. Die ¹H- und ¹³C-kernmagnetische Resonanz(NMR)-Analyse des Polymers zeigte einen Gehalt an 1,2-Bindung von 92.7% und eine Syndiotaktizität von 96.0%. Durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt, besaß das Polymer eine massenmittelte Molekülmasse (M_w) von 1 209 000, und ein Molekulargewicht-Zahlmittel (M_n) von 857 000, und einen Polydispersitätsindex (M_w/M_n) von 1.5. Die Monomerbeschickung, die Menge der katalytischen Bestandteile, und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Hexane (g)	68	68	68	68	68
27.5% 1,3-Bd/Hexane (g)	182	182	182	182	182
Mo2-EHA (mmol)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
i-Bu ₃ Al (mmol)	2.25	1.95	2.10	2.40	2.55
Mo/P/Al Mol-Verhältnis	1:4:15	1:4:13	1:4:14	1:4:16	1:4:17
Polymer-Ausbeute (%) nach 6 Std. bei 65°C	95	91	92	94	93
Schmelztemperatur (°C)	189	189	189	189	189
M_w	1 209 000	1 273 000	1 054 000	980 000	891 000
M_n	813 000	857 000	570 000	442 000	515 000
M_w/M_n	1.5	1.5	1.9	2.2	1.7

Beispiele 2–5

[0072] In den Beispielen 2–5 wurde das Verfahren des Beispiels 1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle I angegeben, verändert wurde. Die Monomerbeschickung, die Mengen an Katalysatorbestandteilen, und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens jedes Beispiels sind in Tabelle I zusammengefasst.

Beispiele 6–9

[0073] In den Beispielen 6–10 wurde das Verfahren des Beispiels 1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass Tri-n-butylaluminium anstelle von Triisobutylaluminium verwendet wurde und das Katalysatorbestandteil-Verhältnis, wie in Tabelle II angegeben, variiert wurde. Die Monomerbeschickung, die Mengen an Katalysatorbestandteilen, und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens, das in jedem Beispiel erzeugt wurde, sind in Tabelle II angegeben. Die ¹H und ¹³C NMR-Analyse des in Beispiel 7 hergestellten Polymers zeigte einen Gehalt an 1,2-Bindung von 87.3% und eine Syndiotaktizität von 82.0%.

Tabelle II

Beispiel Nr.	6	7	8	9
Hexane (g)	68	68	68	68
27.5% 1,3-Bd/Hexane (g)	182	182	182	182
Mo2-EHA (mmol)	0.15	0.15	0.15	0.15
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0.60	0.60	0.60	0.60
i-Bu ₃ Al (mmol)	2.70	2.85	3.00	3.15
Mo/P/Al Mol-Verhältnis	1:4:18	1:4:19	1:4:20	1:4:21
Polymer-Ausbeute (%) nach 6 Std. bei 65°C	89	93	91	88
Schmelztemperatur (°C)	142	141	142	142
M _w	510 000	474 000	487 000	445 000
M _n	310 000	274 000	255 000	243 000
M _w /M _n	1.7	1.7	1.9	1.8

Beispiele 10–13

[0074] In den Beispielen 10–13 wurde das Verfahren des Beispiels 1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass Di-neopentylhydrogenphosphit anstelle von Bis-(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit verwendet wurde, und die Katalysatorbestandteil-Verhältnisse, wie in Tabelle III angegeben, variiert wurden. Die Monomerbeschickung, die Mengen an Katalysatorbestandteilen, und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens, das in jedem Beispiel hergestellt wurde, sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Beispiel Nr.	10	11	12	13
Hexane (g)	68	68	68	68
27.5% 1,3-Bd/Hexane (g)	182	182	182	182
Mo2-EHA (mmol)	0.15	0.15	0.15	0.15
HP(O)(OCH ₂ CMe ₃) ₂ (mmol)	0.60	0.60	0.60	0.60
i-Bu ₃ Al (mmol)	2.25	1.95	2.10	2.40
Mo/P/Al Mol-Verhältnis	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymer-Ausbeute (%) nach 6 Std. bei 65°C	91	91	84	80
Schmelztemperatur (°C)	192	192	192	192
M _w	1 204 000	1 042 000	984 000	920 000
M _n	708 000	521 000	547 000	484 000
M _w /M _n	1.7	2.0	1.8	1.9

Beispiel 14

[0075] Ein ofengetrockneter 1-Liter-Glaskolben wurde mit einer selbstabdichtenden Gummiverkleidung und einem perforierten Metalldeckel abgedeckt. Nachdem der Kolben sorgfältig mit einem Strom aus trockenem

Stickstoffgas gespült wurde, wurde der Kolben mit 227 g 1,3-Butadien/Hexane-Mischung, die 22.0 Gew.-%, 1,3-Butadien enthielt, beschickt. Die folgenden Katalysatorkomponenten wurden dem Kolben in der folgenden Reihenfolge zugegeben: (1) 0.20 mmol Molybdän-2-ethylhexanoat, (2) 0.80 mmol Bis-(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit, und (3) 10.8 mmol Isobutylaluminoxan. Der Kolben wurde in einem bei 65°C gehaltenen Wasserbad 8 Stunden geschüttelt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 10 ml Isopropanol, das 1.0 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol enthielt, beendet. Die Polymerisationsmischung wurde mit 3 l Isopropanol koaguliert. Das resultierende syndiotaktische 1,2-Polybutadien wurde durch Filtration isoliert und unter Vakuum bei 60°C auf ein konstantes Gewicht getrocknet. Die Ausbeute des Polymers betrug 43.1 g (86%). Wie mittels Differentialscanningkalimetrie (DSC) gemessen, besaß das Polymer eine Schmelztemperatur von 189°C. Die ¹H- und ¹³C-kernmagnetische Resonanz (NMR)-Analyse des Polymers zeigte einen Gehalt an 1,2-Bindung von 92% und eine Syndiotaktizität von 95%. Mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt, besaß das Polymer eine massegemittelte Molekülmasse (M_w) von 1 037 000 ein Molekulargewicht-Zahlmittel (M_n) von 432 000, und einen Polydispersitätsindex (M_w/M_n) von 2.4. Die Monomerbeschickung, die Mengen an Katalysatorbestandteilen, und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	14	15	16	17
22.0% 1,3-Bd/Hexane (g)	227	227	227	227
Mo2-EHA (mmol)	0.20	0.20	0.20	0.20
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0.80	0.80	0.80	0.80
Isobutylaluminoxan (mmol)	10.8	11.6	12.4	13.2
Mo/P/Al Mol-Verhältnis	1:4:54	1:4:58	1:4:62	1:4:66
Polymer-Ausbeute (%) nach 8 Std. bei 65°C	86	87	89	86
Schmelztemperatur (°C)	189	189	189	189
M_w	1 037 000	982 000	964 000	978 000
M_n	432 000	378 000	344 000	391 000
M_w/M_n	2.4	2.6	2.8	2.5

Beispiele 15–17

[0076] In den Beispielen 15–17 wurde das Verfahren des Beispiels 14 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Verhältnis der Katalysatorbestandteile variiert wurde. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorbestandteile und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens, das in jedem Beispiel hergestellt wurde, sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Beispiel 18

[0077] In Beispiel 18 wurde das Verfahren des Beispiels 1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die verwendeten Katalysatorkomponenten 0.60 mmol Molybdän-2-ethylhexanoat, 3.00 mmol 2-Oxo-(2H)-5-butyl-5-ethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan und 9.00 mmol Triisobutylaluminium waren, und die Polymerisation 12 Stunden bei 65°C durchgeführt wurde. Die Aufarbeitung der Polymerisationsmischung auf eine ähnliche Weise, wie sie im Beispiel 1 beschrieben ist, ergab 19.1 g (38% Ausbeute) des Polymers. Gemessen nach DSC besaß das Polymer eine Schmelztemperatur von 167°C. Gemessen durch GPC, besaß das Polymer eine massegemittelte Molekülmasse (M_w) von 753 000, ein Molekulargewicht-Zahlmittel (M_n) von 330 000, und einen Polydispersitätsindex (M_w/M_n) von 2.3.

[0078] Für einen Fachmann auf diesem Gebiet ist es klar, dass verschiedene Modifikationen und Veränderungen möglich sind, die nicht vom Rahmen und Wesen der vorliegenden Erfindung wegführen. Die Erfindung ist deshalb nicht auf die hier nur zur Veranschaulichung angegebenen Ausführungen beschränkt.

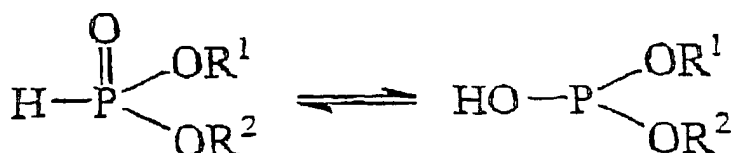
Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung, die die Kombination oder das Reaktionsprodukt der Ingredienzien, die
(a) eine Molybdän-enthaltende Verbindung,
(b) ein Hydrogenphosphit und
(c) eine Organoaluminium-Verbindung
umfassen, ist.

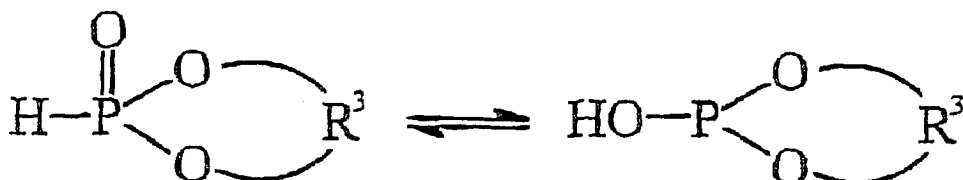
2. Katalysatorzusammensetzung, die durch ein Verfahren gebildet wurde, das den Schritt Kombinieren von
(a) einer Molybdän-enthaltenden Verbindung,
(b) eines Hydrogenphosphits und
(c) einer Organoaluminium-Verbindung
umfasst.

3. Verfahren zur Herstellung konjugierter Dienpolymere, umfassend die Stufe:
Polymerisieren von konjugierten Dienmonomeren in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge einer Katalysatorzusammensetzung, die gebildet wurde durch Kombinieren von
(a) einer Molybdän-enthaltenden Verbindung,
(b) eines Hydrogenphosphits und
(c) einer Organoaluminium-Verbindung.

4. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Hydrogenphosphit ein acyclisches Hydrogenphosphit, das durch die folgenden tautomeren Keto-Enol-Strukturen definiert wird:



oder ein cyclisches Hydrogenphosphit, das durch die folgenden tautomeren Keto-Enol-Strukturen definiert wird:



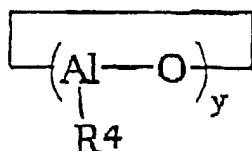
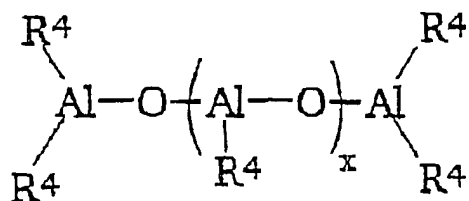
oder ein Gemisch davon ist, wobei R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einwertige organische Gruppen sind und worin R^3 eine zweiwertige organische Gruppe ist.

5. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl-, substituierte Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, substituierte Cycloalkenyl-, Aryl-, Allyl-, substituierte Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Alkynylgruppen sind, wobei jede Gruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, und wobei R^3 eine Alkylen-, Cycloalkylen-, substituierte Alkylen-, substituierte Cycloalkylen-, Alkenylen-, Cycloalkenylen-, substituierte Alkenylen-, substituierte Cycloalkenylen-, Arylen- oder substituierte Arylengruppe ist, die jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatome enthalten kann.

6. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Organoaluminium-Verbindung durch die Formel $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ definiert wird, worin jedes der R, wobei diese gleich oder unterschiedlich sein können, eine einwertige organische Gruppe ist, jedes der X, die gleich oder unterschiedlich sein können, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylatgruppe, eine Alkoxidgruppe oder eine Aryloxidgruppe darstellt und worin n eine ganze Zahl ist, die 1, 2 oder 3 einschließt.

7. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei jedes R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, substituierte Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, substituierte Cycloalkenyl-, Aryl-, Allyl-, substituierte Aryl-, Aralkyl-, Alkarayl- oder Alkynylgruppe ist, jede Gruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält und jedes X ein Halogenatom, eine Carboxylatgruppe, eine Alkoxidgruppe oder eine Aryloxidgruppe, von denen jede Gruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, ist.

8. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Organoaluminium-Verbindung ein Aluminoxan umfasst, das durch eine der folgenden Formeln definiert wird:



worin x eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist und jedes der R⁴, die gleich oder unterschiedlich sein können, eine einwertige organische Gruppe ist.

9. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei jedes R⁴ eine Alkyl-, Cycloalkyl-, substituierte Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, substituierte Cycloalkenyl-, Aryl-, Alkyl-, substituierte Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Alkynylgruppe, von denen jede Gruppe bis zu 20 Kohlenstoffatomen enthält, ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen