FI0001055598

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 105559 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.09.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08F 4/76, 4/643, 10/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 913215

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 02.07.1991

(24) Alkupäiva - Löpdag 02.07.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 04.01.1992

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
03.07.1990 US 547718 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •LaPointe,Robert E., 3824 Todd Street, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Additiopolymerointikatalyytti, joka aktivoidaan hapettamalla
Additionspolymeriseringskatalysator, som aktiveras medelst oxidering

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 884487 (C08F 4/64), FI A 904792 (C08F 12/06),
J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 4111-4113

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kaavan $L_\ell MX^*A^-$ mukaisia additiopolymerointikatalyyttejä, jotka on valmistettu hapettamalla kaavan $L_\ell MX_2$ mukainen ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin johdannainen hapettavalla aineella $(Ox^{+a})_b(A^-)_d$. Katalyytit ovat puhtaita häiritsevästi vaikuttavista amiini- tai fosfiinisivutuotteista. Kaavoissa L on ligandi tai ligandijärjestelmä, erityisesti η^5-syklopentadienyyliryhmä, joka on valinnaisesti kovalenttisesti sitoutunut M:ään substituentin välityksellä; ℓ on kokonaisluku, erityisesti 1; M on ryhmän 4 metalli tai lantanidimetalli, erityisesti titaani tai zirkonium; X on hydridi tai hiilivety-, silyyli- tai germyyliryhmä, jossa on korkeintaan 20 hiili-, pii- tai germaniumatomia, erityisesti bentsyyli; A^- on monovalenttinen ei-koordinoiva anioni, erityisesti perfluoritetrafenyyliboraatti; Ox^{+a} on kationinen hapetin, jonka varaus on (+a), erityisesti Ag^+ tai ferroseeni; ja b ja d ovat kokonaislukuja, jotka on valittu siten, että saadaan aikaan varausten tasapaino.

Uppfinningen avser additionspolymeriseringskatalysatorer med formeln $L_\ell MX^+A^-$, vilka framställts genom oxidering av ett grupp 4- eller lantanid-metallderivat med formeln $L_\ell MX_2$ medelst ett oxideringsmedel med formeln $(Ox^{+a})_b(A^-)_d$. Katalysatorerna är fria från störande amin- eller fosfin-biprodukter. I formlerna är L en ligand eller ett ligandsystem speciellt en η^5-cyklopentadienylgrupp, vilken valfritt är kovalent bunden till M via en substituent; ℓ är ett heltal, speciellt 1; M är en grupp 4- eller lantanid-metall, speciellt titan eller zirkonium; X är hydrid eller en kolväte-, silyl eller germylgrupp med högst 20, kol-, kisel eller germamiumatomer, speciellt bensyl; A^- är en monovalent, förenlig, icke-koordinerande anjon, speciellt perfluortetrafenylborat; Ox^{+a} är ett katjoniskt oxideringsmedel, vars laddning är (+a), speciellt Ag^+ eller ferrocen; och b och d är heltal, vilka valts sålunda, att de åstadkommer en laddningsbalans.

Additiopolymerointikatalyytti, joka aktivoidaan hapettamalla

Tämä keksintö koskee menetelmää sellaisten ainekoostumusten valmistamiseksi, jotka ovat käyttökelpoisia katalyytteinä.

Ziegler-Natta-tyyppisten katalyyttien käyttö additiopolymeroitavien monomeerien polymeroinnissa on luonnollisesti alalla aikaisemmin hyvin tunnettua. Yleisesti nämä liukoiset järjestelmät koostuvat ryhmän 4 tai lantanidiryhmän metalliyhdisteestä ja metallialkyylikokatalyytistä, erityisesti alumiinialkyylikokatalyytistä.

Patenttijulkaisussa EP-A 0 277 004 on kuvattu tiettyjä bis(syklopentadienyyli)metalliyhdisteitä, jotka muodostetaan antamalla bis(syklopentadienyyli)metallikompleksien reagoida sellaisten Brønsted-happojen suolojen kanssa, jotka sisältävät ei-koordinoivan yhteensopivan anionin. Tämä viite esittää, että tällaiset kompleksit ovat käyttökelpoisia katalyytteinä olefiinien polymeroinnissa. Sisältönsä vuoksi edellämainittu patenttijulkaisu EP-A 0 277 004 sisällytetään tähän kokonaisuudessaan viitteenä.

Epäedullisena seikkana on nyt havaittu, että edellä kuvatulla tekniikalla valmistettuihin katalyytteihin vaikuttaa haitallisesti katalyytin valmistuksessa sivutuotteina syntyvien amiini- tai fosfiiniyhdisteiden läsnäolo. Tämä tarkoittaa sitä, että EP-A 0 277 004:n mukainen menettely käsittää metalliyhdisteen ligandin ja Brønsted-hapon suolan kationin välisen irreversiibelin reaktion. Käytännössä tällaiset kationit ovat tavallisesti trialkyyliammonium- tai -fosfoniumioneja, mikä johtaa tertiäärisen amiinin tai fosfiinin muodostumiseen protonin siirrolla ligandiin katalyytin muodostumisen aikana. Tällaiset amiini- tai fosfiiniyhdisteet ovat ei-toivottuja komponentteja valmiissa katalyytissä, koska niillä on inhiboivia vaikutuksia additiopolymerointireaktioihin.

Olisi toivottavaa saada aikaan additiopolymerointikatalyytti, joka aktivoidaan tavalla, jossa muodostuu ainoastaan reaktioita häiritsemättömiä ja inerttejä sivutuotteita.

Artikkelissa J. Am. Ch. Soc. 109, 4111 - 4113 (1987) on kuvattu menetelmää kationisten zirkonium (IV) bentsyylikompleksien valmistamiseksi hapettamalla yksi elektroni d° organometalliyhdisteissä. Zirkonium-metalloseenien valmistuksessa käytetyt liuottimet olivat tetrahydrofuraani ja metyleenikloridi, jotka molemmat sekaantuvat halutun katalyytin muodostumiseen ja/tai vaikuttavat haitallisesti myöhempiin olefiinien polymerointeihin. Lisäksi tässä viitteessä käytettiin hapettavaa ainetta, joka sisälsi tetrafenyyliboraattia. Tällaiset anionit, kuten nyt on havaittu, eivät sovi käytettäviksi hapettavissa aktivointimenetelmissä valmistettaessa additiopolymerointikatalyyttejä.

Nyt on havaittu, että edellä mainitut ja muitakin ionisten olefiinien polymerointikatalyyttien alalla aikaisemmin esiintyneitä haittapuolia voidaan välttää tai ainakin vähentää tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla katalyyteillä. Lisäksi tämän keksinnön mukaisesti on tuotettu parannettu katalyytin aktivointimenettely. Tämän vuoksi tämän keksinnön kohteena on tuottaa menetelmä parannettujen ionisien katalyyttijärjestelmien valmistamiseksi, jotka ovat käyttökelpoisia additiopolymeroitavien monomeerien, mukaanlukien olefiinien, diolefiinien ja/tai asetyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien, polymeroinnissa. Lisäksi tämän keksinnön kohteena on vielä tuottaa menetelmä tällaisen parannetun katalyytin valmistamiseksi, joka ei ole altis häiritsevien yhdisteiden muodostumiselle. Lopuksi on tämän keksinnön kohteena vielä tuottaa menetelmä tällaisen parannetun katalyytin valmistamiseksi, joka saattaa mahdollistaa tuotteena olevan polymeerin moolimassan ja moolimassajakautuman paremman kontrolloinnin.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä on tuotettu katalyytti, joka on käyttökelpoinen additiopolymeroinneissa, ja josta katalyytistä puuttuvat olennaiselta osin amiinisivutuotteet, mainitun katalyytin vastatessa rakennekaavaa:

$L_l MX^+A^-$, jossa:

L erikseen joka kerran esiintyessään on ligandi tai ligandijärjestelmä;

M on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 4 tai lantanidisarjan metalli;

X on hydridi tai hydrokarbyyli, silyyli- tai germyyliryhmä, jossa on korkeintaan 20 hiili-, pii- tai germaniumatomia;

l on kokonaisluku, joka on suurempi tai yhtäsuuri kuin 1; ja

A^- on monovalenttinen yhteensopiva ei-koordinoiva anioni, jolla on kaava

$[BX_1X_2X_3X_4]^-$

jossa

B on boori valenssitilassa 3 ja X_1, X_2, X_3 ja X_4 ovat perfluorattuja hiilivetyradikaaleja, jotka sisältävät 6 - 20 hiiliatomia.

M on edullisesti alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 4 metalli, edullisimmin titaani tai zirkonium. Edullisesti X on hydridi tai C_1-C_{10}-hydrokarbyyli.

Edelleen tämän keksinnön mukaisesti on tuotettu menetelmä edellä mainitun additiopolymerointikatalyytin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää rakennekaavan:

$L_l MX_2$, jossa

L, l, M ja X ovat kuten edellä määriteltiin, mukaisen ryhmän 4 tai lantanidimetallin johdannaisen kontaktoimisen hapettavalla aineella, joka pelkistetyssä muodossa ei häiritse tuloksena olevan katalyytin toimintaa, mainitun hapettavan aineen koostuessa kationisesta hapettimesta ja yhteensopivasta ei-koordinoivasta anionista.

Tämä hapettava aine vastaa rakennekaavaa:

$$(Ox^{+a})_b(A^-)_d \quad (I)$$

jossa:

Ox^{+a} on kationinen hapetin, joka ei ole Brønsted-happo, ja jonka varaus (+a) kykenee hapettamaan ryhmän 4 tai lantanidimetallin johdannaisen;

A^- on kuten edellä määriteltiin; ja

b ja d ovat kokonaislukuja, jotka valitaan siten, että varausten tasapaino toteutuu.

Nämä katalyytit voidaan valmistaa kontaktoimalla ryhmän 4- tai lantanidimetallin johdannaista hapettavalla aineella valinnaisesti inertissä laimennusaineessa, kuten orgaanisessa nesteessä.

Kaikki tässä tekstissä esiintyvät viittaukset alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään viittaavat julkaisuun Periodic Table of the Elements, jonka julkaisija ja tekijänoikeuksien haltija on CRC Press, Inc., 1989. Näin ollen viittaus tiettyyn ryhmään tai ryhmiin on viittaus tämän julkaisun ryhmään tai ryhmiin käyttäen IUPAC:in järjestelmän mukaista ryhmien numerointia.

Termi "ligandi tai ligandijärjestelmä" viittaa mihin tahansa sivuasemassa olevaan elektroneja luovuttavaan tai elektroneja jakavaan ryhmään. Tällaisia ligandeja ovat anioniset ligandit ja neutraalit donoriligandit.

Kuvaavia mutta eivät rajoittavia esimerkkejä sopivista anionisista ligandeista ovat: R, $-R'(OR')_mOR$, $(OR')_mOR$, $-PR_2$, -SR, -OR, $-NR_2$, hydridi, sekä organometalloidiradikaalit, jotka sisältävät ryhmän 14 alkuainetta, ja jossa kukin mainitun organometalloidin orgaanisen osan sisältämä hydrokarbyylisubstituentti toisista riippumatta sisältää 1 - 20 hiiliatomia. Näissä ligandeissa:

R on hydrokarbyyli-, silyyli-, germyyli- tai substituoitu hydrokarbyyli-, silyyli- tai germyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiili-, pii- tai germaniumatomia;

R' on C_{2-10}-alkyleeni, ja

m on kokonaisluku väliltä nollasta kymmeneen.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä sopivista neutraaleista donoriligandeista (L') ovat: ROR, NR_3, PR_3 ja SR_2, joissa R on kuten edellä määriteltiin.

Termi "kationinen hapetin" tässä käytettynä tarkoittaa orgaanista tai epäorgaanista ionia, jolla on riittävä hapetuspotentiaali aiheuttamaan ryhmän 4 tai lantanidimetallin johdannaisen molekylaarinen hapettuminen näin muodostaen katalyyttisen yhdisteen. Yleisesti ja edullisesti johdannaisyhdisteen ryhmän 4- tai lantanidimetalli on jo valmiiksi korkeimmassa atomisessa hapetustilassaan. Tämän keksinnön mukainen menetelmä käsittää molekyylisen hapetuksen. Edullisimpien kationisten hapetinten hapetuspotentiaali on vähintään +0,20 volttia ja edullisesti vähintään +0,25 volttia. Kationiset hapettimet eivät ole Brønsted-happoja.

Tässä käytettynä ilmaisu "yhteensopiva ei-koordinoiva anioni" tarkoittaa sellaista anionia, joka toimiessaan varauksen tasapainottavana anionina tämän keksinnön mukaisessa katalyyttijärjestelmässä ei muuta anionista substituenttia tai sen osaa kationiseksi ryhmäksi siten muodostaen neutraalin ryhmän 4- tai lantanidimetallin yhdisteen. "Yhteensopivat anionit" ovat anioneja, jotka eivät hajoa neutraaleiksi katalyytin valmistuksen tai käytön aikana.

Ilmaisu "metalloidi" tässä käytettynä käsittää sellaiset epämetallit kuten boorin, fosforin ja vastaavat, joilla on puolimetallisia ominaisuuksia.

Muita edullisia johdannaisia ovat kaavan L''MX_2 mukaiset yhdisteet, joissa:

L'' on sellaisen substituoidun syklopentadienyylin tai sen kaltaisen delokalisoidun π-sidoksellisen ryhmän, joka aiheuttaa pakotetun geometrian aktiiviseen metallikohtaan, ja joka sisältää korkeintaan 20 muuta atomia kuin vetyä, johdannainen; ja

M ja X ovat kuten edellä määriteltiin.

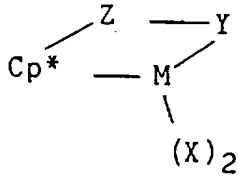
Termin "pakotettu geometria" käytöllä tässä yhteydessä tarkoitetaan sitä, että metalliatomi on pakotettu aktiivisen metallikohdan suurempaan paljastumiseen johtuen yhdestä tai useammasta substituentista syklopentadienyyli- tai substituoidussa syklopentadienyyliryhmässä joka muodostaa osan rengasrakenteesta, johon metalli on sekä sitoutunut viereisen kovalenttisen ryhmän kautta että kiinnittynyt syklopentadienyyli- tai substituoituun syklopentadienyyliryhmään η^5- tai muun π-sidostavan vuorovaikutuksen kautta. Tässä edellytetään, että sidosten metalliatomin ja syklopentadienyylin tai substituoidun syklopentadienyylin muodostavien atomien välillä ei tarvitse olla samanlaisia. Tämä tarkoittaa, että metalli voi olla symmetrisesti tai epäsymmetrisesti π-sitoutunut syklopentadienyyliryhmään tai substituoituun syklopentadienyyliryhmään.

Aktiivisen metallikohdan geometria määritellään seuraavassa tarkemmin. Syklopentadienyyliryhmän tai substituoidun syklopentadienyyliryhmän keskipiste voidaan määritellä kyseessä olevan ryhmän muodostavien atomien ytimien vastaavien X-, Y- ja Z-koordinaattien keskiarvona. Kulma θ joka muodostuu metallikeskukseen syklopentadienyyliryhmän tai substituoidun syklopentadienyyliryhmän keskipisteen ja metallikompleksin kunkin muun ligandin välille, voidaan helposti laskea yksikideröntgendiffraktion standardimenetelmillä. Kukin näistä kulmista voi kasvaa tai pienentyä riippuen metallikompleksin, jonka geometria on pakotettu, molekyylirakenteesta. Sellaisilla komplekseilla, joissa yksi tai useampi kulmista θ on pienempi kuin samanlaisessa vertailukompleksissa, joka on erilainen ainoastaan sillä tavoin, että jännityksen aiheuttava substituentti on korvattu vedyllä, on tämän keksinnön mukaiseen tarkoitukseen sopiva pakotettu geometria. Edullisesti yksi tai useampi edellä mainituista kulmista θ on ainakin 5 %,

edullisemmin 7,5 % pienempi verrattuna vertailukompleksiin. Erittäin edullisesti on kaikkien sidoskulmien θ keskiarvo siis pienempi kuin vertailukompleksissa.

Edullisesti tämän keksinnön mukaisilla ryhmän 4 metallien tai lantanidimetallien monosyklopentadienyyli-metallikoordinaatiokomplekseilla on sellainen pakotettu geometria, että pienin kulma θ on alle 115°, edullisemmin alle 110°, ja edullisimmin alle 105°.

Erittäin edullisia johdannaisyhdisteitä ovat ne monosyklopentadienyyliyhdisteet, jotka vastaavat rakennekaavaa:



I

jossa:

M on titaani tai zirkonium;

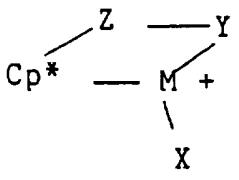
Cp* on syklopentadienyyli- tai substituoitu syklopentadienyyliryhmä, joka on sitoutunut η^5-sidosmuodolla M:ään;

Z on divalenttinen ryhmä, joka sisältää happea, booria tai alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 14 ainetta;

Y on yhdistävä ryhmä, joka sisältää typpeä, fosforia, happea tai rikkiä, tai valinnaisesti Z ja Y yhdessä muodostavat yhteenliittyneinä rengasrakenteen; ja

X on kuten aikaisemmin määriteltiin.

Molekyylisen hapettumisen jälkeen nämä erittäin edulliset tämän keksinnön mukaiset katalyytit vastaavat rakennekaavaa:

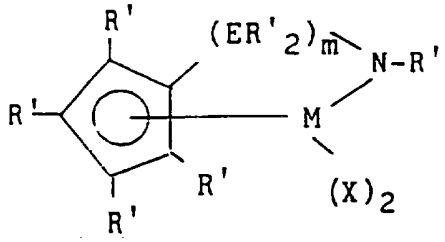


II

jossa Cp*, Z, M, X ja A^- ovat kuten edellä on määritelty.

Kukin hiiliatomi syklopentadienyyliradikaalissa voi olla substituoimaton tai substituoitu samoilla tai erilaisilla radikaaleilla, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyradikaalit, substituoidut hiilivetyradikaalit, joissa yksi tai useampia vetyatomeja on korvattu halogeeniatomeilla, hiilivetysubstituoidut metalloidiradikaalit, joissa metalloidi on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 14, sekä halogeeniradikaalit. Lisäksi kaksi tai useampia tällaisia substituentteja voi yhdessä muodostaa yhteensulautuneen rengasrakenteen. Sopivat hiilivety- ja substituoidut hiilivetyradikaalit, jotka voivat substituoida ainakin yhden vetyatomin syklopentadienyyliradikaalissa, sisältävät 1 - 20 hiiliatomia ja ne voivat olla suora- tai haaraketjuisia alkyyliradikaaleja, syklisiä hiilivetyradikaaleja, alkyylisubstituoituja syklisiä hiilivetyradikaaleja, aromaattisia radikaaleja tai alkyylisubstituoituja aromaattisia radikaaleja. Sopivia organometalloidiradikaaleja ovat mono-, di- ja trisubstituoidut ryhmän 14 alkuaineiden organometalloidiradikaalit, joissa kussakin hiilivetyryhmässä on 1 - 20 hiiliatomia. Erityisemmin sopivia organometalloidiradikaaleja ovat trimetyylisilyyli, trietyylisilyyli, etyylidimetyylisilyyli, metyylidietyylisilyyli, trifenyyligermyyli, trimetyyligermyyli ja vastaavat.

Edullisimpia johdannaisyhdisteitä ovat sellaiset amidosilaani- tai amidoalkaanidiyyliyhdisteet, jotka vastaavat rakennekaavaa:



jossa:

M on titaani tai zirkonium, sitoutuneena η^5-syklopentadienyyliryhmään;

R' erikseen joka kerran esiintyessään on vety, silyyli, alkyyli, aryyli, tai näiden yhdistelmä, jossa on korkeintaan 10 hiili- tai piiatomia;

E on pii tai hiili;

X on erikseen joka kerran esiintyessään hydridi, alkyyli tai aryyli, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia; ja

m on 1 tai 2.

Esimerkkejä edellä kuvatuista edullisimmista metallikoordinaatioyhdisteistä ovat sellaiset yhdisteet, joissa R' amidoryhmässä on metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, (mukaanlukien isomeerit), norbornyyli, bentsyyli, fenyyli, jne.; syklopentadienyyliryhmä on syklopentadienyyli, indenyyli, tetrahydroindenyyli, fluorenyyli, oktahydrofluorenyyli, jne.; R' edellä mainituissa syklopentadienyyliryhmissä on erikseen joka kerran esiintyessään vety, metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, (mukaanlukien isomeerit), norbornyyli, bentsyyli, fenyyli, jne.; ja X on metyyli, neopentyyli, trimetyylisilyyli, norbornyyli, bentsyyli, metyylibentsyyli, fenyyli, jne. Erityisiä yhdisteitä ovat: (tert-butyyliamido)(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdimetyyli, (tert-butyyliamido)(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidimetyylibentsyyli, (metyyliamido)(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdibentshydryyli, (metyyliamido)(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidineopentyyli, (etyyliamido)(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)-metyleenitiaanidifenyyli, (tert-butyyliamido)dibentsyyli(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli, (bentsyyliamido)dimetyyli(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)silaanititaanidi(t-

rimetyylisilyyli) ja (fenyylifosfido)dimetyyli(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli.

Edullisimmassa suoritusmuodossa -Z-Y- on amidosilaani- tai amidoalkaaniryhmä, jossa on korkeintaan 10 muuta atomia kuin vetyä, eli (tert-butyyliamido)(dimetyylisilyyli)-, (tert-butyyliamido)-1-etaani-2-yyli-, jne.

Johdannaisyhdisteitä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisen parannetun katalyytin valmistuksessa, ovat kovalenttisesti sitoutuneet metalliyhdisteet, joissa joko ei ole reaktiivisia vetyatomeja (muualla kuin poistuvissa hydridiryhmissä X), tai joissa mahdollisesti reaktiiviset vetyatomit on suojattu kookkailla suojaavilla ryhmillä. Esimerkkejä sopivista orgaanisista substituenteista tällaisissa metallijohdannaisyhdisteissä ovat norbornyyli, neopentyyli, trimetyylisilyyli ja difenyylimetyyli. Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä sopivista johdannaisyhdisteistä ovat: tetranorbornyylititaani, tetrabentsyylizirkonium, tetraneopentyylititaani, difenoksibis(trimetyylisilyyli)zirkonium, bis(2,6-di-isopropyyli-4-metyylifenoksi)dibentsyylititaani, tritert-butyylisiloksi)trimetyylizirkonium, dimetoksidibentshydryylititaani, bis(2,4,6-trimetyylifenoksi)dibentsyylititaani, butoksitris((trimetyylisilyyli)metyyli)zirkonium, dinorbornyylidimetyylititaani, tribentsyylititaanihydridi, jne.; syklopentadienyyli- ja bis(syklopentadienyyli)metalliyhdisteet, kuten bis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, syklopentadienyylitribentsyylizirkonium, syklopentadienyylitrimetyylititaani, syklopentadienyylitrimetyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)dineopentyylititaani, syklopentadienyylitri(difenyylimetyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)difenyylizirkonium, syklopentadienyylitrineopentyylititaani, bis(syklopentadienyyli)di(m-tolyyli)zirkonium, bissyklopentadienyylidi(p-tolyyli)zirkonium; hiilivetysubstituoidut syklopentadienyyli- tai bis(syklopentadienyyli)-yhdisteet, kuten (pentametyylisyklopentadienyyli)-(syklo-

pentadienyyli)dimetyylizirkonium, bis(etyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (pentametyylisyklopentadienyyli)tribentsyylizirkonium, (n-butyylisyklopentadienyyli)-trineopentyylititaani, syklopentadienyylidimetyylititaanihydridi, bis(syklopentadienyyli)bis(difenyylimetyyli)zirkonium, bis(tert-butyylisyklopentadienyyli)bis(trimetyylisilyylimetyyli)zirkonium, bis(sykloheksyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (bentsyylisyklopentadienyyli)di(m-tolyyli)metyylititaani, (difenyylisyklopentadienyyli)dinorbornyylimetyylizirkonium, bis(metyylisyklopentadienyyli)difenyylizirkonium, (tetraetyylisyklopentadienyyli)tribentsyylizirkonium, (propyylisyklopentadienyyli)-(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, bis(propyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (n-butyylisyklopentadienyyli)dimetyyli(n-butoksi)titaani, syklopentadienyylidifenyyli-isopropoksizirkonium, (sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)syklopentadienyylidibentsyylizirkonium, bis-((sykloheksyyli)metyylisyklopentadienyyli)dibentsyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, bentsyylisyklopentadienyylidimetyylihafnium, bis(indenyyli)dibentsyylizirkonium, (tert-butyyliamido)dimetyyli(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)silaanidibentsyylizirkonium, (bentsyyliamido)dimetyyli(tetraetyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanidibutyylititaani ja vastaavat; metallihiilivetysubstituoidut syklopentadienyylimetalliyhdisteet, kuten ((trimetyylisilyyli)syklopentadienyyli)trimetyylizirkonium, bis((trimetyyligermyyli)syklopentadienyyli)dimetyylititaani, ((trimetyylistannyyli)syklopentadienyyli)tribentsyylizirkonium, ((pentatrimetyylisilyyli)syklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, bis(trimetyylisilyyli)syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, penta((trimetyylisilyyli)syklopentadienyyli)tribentsyylititaani, bis((trimetyyligermyyli)syklopentadienyyli)difenyylihafnium; halogeenisubstituoidut syklopentadienyyliyhdisteet, kuten ((trifluorimetyyli)syklopentadienyyli)(syklo-

pentadienyyli)dimetyylizirkonium, bis((trifluorimetyyli)-syklopentadienyyli)dinorbornyylizirkonium, ((trifluorimetyyli)syklopentadienyyli)tribentsyylizirkonium; silyyli-substituoidut (syklopentadienyyli)metalliyhdisteet, kuten bis(syklopentadienyyli)di(trimetyylisilyyli)zirkonium, syklopentadienyylitri(fenyylidimetyylisilyyli)zirkonium; silloitetut syklopentadienyyli-metalliyhdisteet, kuten metyleenibis((syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, etyleenibis((syklopentadienyyli)dibentsyylizirkonium, (dimetyylisilyleeni)-bis((syklopentadienyyli)dimetyylititaani), metyleenibis(syklopentadienyyli)di(trimetyylisilyyli)zirkonium, (dimetyylisilyleeni)bis(syklopentadienyylidineopentyylihafnium), etyleenibis(tetrahydroindenyyli)zirkoniumdibentsyyli ja dimetyylisilyleeni(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)titaanidimetyyli.

Muut yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuissa katalyyttikoostumuksissa, erityisesti yhdisteet, jotka sisältävät muita ryhmän 4 metalleja tai lantanidimetalleja, ovat tietenkin ilmeisiä alan tuntijalle.

Yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia hapettavina aineina tämän keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistuksessa, koostuvat kationisesta hapettimesta ja yhdestä tai useammasta yhteensopivasta ei-koordinoivasta anionista, kuten aiemmin selitettiin.

Edullisessa suoritusmuodossa edellä olevan kaavan (II) A^- käsittää anionin, joka on yksittäinen koordinaatiokompleksi, joka koostuu useista lipofiilisistä radikaaleista, jotka ovat kovalenttisesti sitoutuneet keskellä olevaan varaukselliseen metalli- tai metalloidiatomiin ja suojaavat sitä, ja joka anioni on kookas ja stabiili hapetuksen ja myöhemmän polymeroinnin olosuhteissa, ja joka anioni on yhteensopiva ja koordinoimaton lopullisen ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin sisältävän katalyytin kanssa. Anionia käytetään pelkästään tasapainottamaan va-

raukset siten, että se ei vaikuta Ox^{+a}:n hapetuskykyyn tai lopullisen katalyytin katalyyttiseen aktiivisuuteen. Anioni voi sisältää mitä tahansa metallia tai metalloidia, joka pystyy muodostamaan koordinaatiokompleksin, joka on stabiili tämän keksinnön mukaisissa reaktio-olosuhteissa. Sopivia metalleja ovat, mutta ei näihin rajoittuen, alumiini, kulta ja platina. Sopivia metalloideja ovat, mutta ei näihin rajoittuen, boori, fosfori ja pii. Sellaiset hapettavat aineet, jotka sisältävät anioneja, jotka koostuvat koordinaatiokompleksista joka sisältää yksittäisen booriatomin, ovat kaikkein edullisimpia.

Sellaisia anioneja, jotka sisältävät booria ja jotka ovat erityisen käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisen katalyytin valmistuksessa, voidaan edittää seuraavalla rakennekaavalla:

$$[BX_1X_2X_3X_4]^-$$

jossa:

B on boori valenssiarvolla 3;

X_1 - X_4 ovat samoja tai erilaisia ei-reaktiivisia organyyli- tai silyyliradikaaleja jotka sisältävät 6 - 20 hiili- tai piiatomia. Lisäksi kaksi tai useampia X_1 - X_4:stä voivat olla sitoutuneina toisiinsa stabiilin silloittavan ryhmän välityksellä. Edullisesti X_1 - X_4:stä puuttuvat reaktiiviset vetyatomit. Tämä tarkoittaa sitä, että näistä radikaaleista joko puuttuvat vetyatomit kokonaan, ne sisältävät vetyä ainoastaan sellaisissa asemissa, jotka eivät ole aktiivisia, tai niissä on riittävästi steeristä estyneisyyttä suojaamaan mahdollisia aktiivisia vetykohtia. Esimerkkejä sopivista radikaaleista ryhmiksi X_1 - X_4 ovat perfluoratut hiilivetyradikaalit, jotka sisältävät 6 - 20 hiiliatomia, 3,4,5-trifluorifenyyli, jne.

Kaikkein edullisin yhteensopiva, ei-koordinoiva anioni on tetra(pentafluorifenyyli)boraatti.

Sopivia orgaanisia kationisia hapettimia käytettäviksi tämän keksinnön mukaisesti ovat ferroseeni-ionit,

bis-indenyyli Fe(III)-ionit sekä substituoidun ferroseenin kationiset johdannaiset ja vastaavat molekyylit. Sopivia metallikationisia hapettimia ovat Ag^{+1}, Pd^{+2}, Pt^{+2}, Hg_2^{+2}, Au^+, ja Cu^+. Edullisimpia kationisia hapettimia ovat ferroseeni- ja Ag^{+1}-kationit.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä hapettavista aineista tämän keksinnön mukaisten parannettujen katalyyttien valmistuksessa ovat ferroseenitetra(pentafluorifenyyli)boraatti, kulta(I)tetrakis-3,4,5-trifluorifenyyliboraatti, hopeatetra(pentafluorifenyyli)boraatti ja 1,1'-dimetyyliferroseenitetrakis-3,5-bistrifluorimetyylifenyyliboraatti.

Samanlaisia luetteloja sopivista yhdisteistä, jotka sisältävät muita metalleja ja metalloideja, ja jotka ovat käyttökelpoisia hapettavina aineina (toisena komponenttina), voitaisiin tehdä, mutta tällaisia luetteloja ei ole katsottu tarpeellisiksi tämän kuvauksen täydellisyyden kannalta. Tämän vuoksi on huomautettava, että edellä olevaa luetteloa ei ole tarkoitettu täydelliseksi, ja että muita booriyhdisteitä jotka olisivat yhtä käyttökelpoisia, sekä muita käyttökelpoisia yhdisteitä, jotka sisältävät muita metalleja tai metalloideja, käy helposti ilmi alan tuntijoille edellä olevista yleisistä rakennekaavoista.

Haluamatta sitoutua mihinkään erityiseen toimintateoriaan, uskotaan, että kationinen hapetinaine aiheuttaa ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin johdannaisen molekylaarisen hapettumisen ja muuttuu itse neutraaliksi lajiksi tässä prosessissa. Hapetettu metallijohdannainen menettää vedyn tai hiilivetyradikaalin (-R) unimolekylaarisessa eliminaatioreaktiossa. Kaksi tai useampia tällaisia radikaaleja muodostaa vetymolekyylin tai neutraalin orgaanisen aineen R_x, jossa x on kokonaisluku, joka on suurempi tai yhtäsuuri kuin 2. Nämä sivutuotteet ovat tietenkin neutraaleja tai sellaisia, jotka eivät häiritse myöhempää polymerointireaktiota, tai ne voidaan myös poistaa

reaktioseoksesta. Tällainen tulos on paljon edullisempi kuin aikaisemmin tunnetuissa menetelmissä katalyytin aktivoimiseksi, jotka menetelmät johtivat amiinin tai vastaavan reaktiosivutuotteen muodostumiseen.

On huomattava, että ne kaksi yhdistettä, jotka yhdistetään aktiivisen katalyytin valmistamiseksi, on valittava siten, että vältytään osan anionista, erityisesti aryyliryhmän, siirtyminen metallikationiin, jolloin muodostuisi epäaktiivinen molekyyli. Tämä voidaan varmistaa steerisellä estyneisyydellä, joka seuraa substituutioista niissä ryhmissä, jotka ovat kiinnittyneet ryhmän 4 metalliin tai lantanidimetalliin, tai substituutioista anionin aromaattisiin hiiliatomeihin. Tästä seuraa, että ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin yhdisteitä (ensimmäisiä yhdisteitä), jotka sisältävät esimerkiksi perhydrokarbyylisubstituoituja syklopentadienyyliradikaaleja, voitaisiin tehokkaasti käyttää suuremman joukon toisia yhdisteitä kanssa kuin sellaisia ensimmäisiä yhdisteitä, jotka sisältävät pienmpikokoisia radikaaleja. Metallisubstituenttien koon ja määrän pienentyessä saadaan kuitenkin aikaan tehokkaampia katalyyttejä sellaisilla toisilla yhdisteillä, jotka sisältävät anioneja, jotka kestävät paremmin hajoamatta, kuten sellaisilla, joissa substituentit ovat fenyyliryhmän meta- ja para-asemissa. Toinen keino muuttaa anioni paremmin hajoamista kestäväksi on anionin fluorisubstituutio, erityisesti perfluorisubstituutio. Sellaisia toisia yhdisteitä, jotka sisältävät fluorisubstituoituja stabiloivia anioneja, voidaan täten käyttää suuremman joukon erilaisia ensimmäisiä yhdisteitä kanssa.

Yleisesti katalyytti voidaan valmistaa yhdistämällä nämä kaksi komponenttia sopivassa liuottimessa lämpötilassa, joka on alueella -100 °C - 300 °C.

Näitä katalyyttejä voidaan käyttää polymeroitaessa α-olefiineja ja/tai asetyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, joissa on 2 - 18 hiiliatomia ja/tai diolefiineja,

joissa on 4 - 18 hiiliatomia, joko yksittäin tai yhdistelminä. Näitä katalyyttejä voidaan käyttää myös α-olefiinien, diolefiinien ja/tai asetyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien polymeroimiseen yhdessä muiden tyydyttymättömien monomeerien kanssa. Yleisesti polymerointi voidaan suorittaa olosuhteissa, jotka ovat hyvin tunnettuja alalla Ziegler-Natta- tai Kaminsky-Sinn-tyyppisistä polymerointireaktioista, eli lämpötiloissa välillä 0 - 250 °C ja paineissa välillä ilmakehän paineesta 1 000 ilmakehään (100 MPa). Haluttaessa voidaan toimia suspensiossa, liuoksessa, slurryssä tai muissa prosessiolosuhteissa. Kantajainetta voidaan käyttää, mutta edullisesti näitä katalyyttejä käytetään homogeenisesti. Luonnollisesti pidetään arvossa sitä, että katalyyttisysteemi muodostuu in situ jos sen komponentit lisätään suoraan polymerointiprosessiin ja mainitussa polymerointiprosessissa käytetään sopivaa liuotinta tai laimennusainetta, mukaanluettuna kondensoitunut monomeeri. On kuitenkin edullista muodostaa katalyytti erillisessä vaiheessa sopivassa liuottimessa ennen sen lisäämistä polymerointiseokseen.

Kuten edellä esitettiin, tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetaan parannettu katalyytti edullisesti sopivassa liuottimessa tai laimennusaineessa. Sopivia liuottimia tai laimennusaineita ovat mitkä tahansa liuottimet, jotka alalla tunnetaan käyttökelpoisina liuottimina olefiinien, diolefiinien ja asetyleenisesti tyydyttymättmien monomeerien polymeroinnissa. Sopivia liuottimia ovat suora- ja haaraketjuiset hiilivedyt, kuten isobutaani, butaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani ja näiden seokset; sykliset ja alisykliset hiilivedyt, kuten sykloheksaani, sykloheptaani, metyylisykloheksaani, metyylisykloheptaani, perfluoratut hiilivedyt, kuten perfluoratut C_{4-10}alkaanit ja aromaattiset sekä alkyylisubstituoidut aromaattiset yhdisteet, kuten bentseeni, tolueeni ja ksyleeni. Sopivia liuottimia ovat myös nestemäiset olefiinit,

jotka saattavat toimia monomeereinä tai komonomeereinä, mukaanlukien eteenin, propeenin, butadieenin, syklopenteenin, 1-hekseenin, 3-metyyli-1-penteenin, 4-metyyli-1-penteenin, 1,4-heksadieenin, 1-okteenin, 1-dekeenin, styreenin, divinyylibentseenin, allyylibentseenin ja vinyylitolueenin (mukaanlukien kaikki isomeerit joko yksittäin tai seoksina).

Uskotaan, että tämän keksinnön mukaisesti valmistettu aktiivinen katalyyttilaji sisältää metallikeskuksen, joka keskus pysyy kationisena ja tyydyttymättömänä ja jossa on metalli-hiilisidos joka on reaktiivinen olefiinien, diolefiinien ja asetyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden kanssa. Tähän metallikeskukseen on assosioitunut myös varauksen tasapainottava kaavan A^- mukainen anioninen jäänne.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä muodostettu katalyytti voidaan säilyttää liuoksena tai se voidaan erottaa liuottimesta, eristää ja varastoida myöhempää käyttöä varten. Kuten edellä äskettäin mainittiin, voidaan katalyytti valmistaa myös in situ polymerointireaktion aikana lisäämällä erilliset komponentit polymerointiastiaan, jossa komponentit pääsevät kosketukseen keskenään ja reagoivat tuottaen tämän keksinnön mukaisen parannetun katalyytin.

Ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin johdannaisen ekvivalenttisuhde käytettyyn hapetusaineyhdisteeseen on edullisesti alueella 0,1:1 - 10:1, edullisemmin välillä 0,75:1 - 2:1, ja edullisimmin 1,0:1,0. Useimmissa polymerointireaktioissa käytetty katalyytti:polymeroitava yhdiste-ekvivalenttisuhde on välillä 10^{-12}:1 - 10^{-1}:1, edullisemmin välillä 10^{-6}:1 - 10^{-3}:1.

Eräiden tämän keksinnön mukaisesti valmistettujen katalyyttien edullinen ominaisuus, erityisesti sellaisten jotka perustuvat monosyklopentadienyylisubstituoituihin titaaniyhdisteisiin yhdessä sellaisten hapettavien ainei-

den kanssa jotka sisältävät booria, on että kun näitä tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä käytetään α-olefiinien kopolymeroimiseen, joko pelkästään tai yhdessä diolefiinien kanssa, kasvaa kopolymeerin sisältämä korkean moolimassan olefiinin tai diolefiinin määrä merkittävästi verrattuna sellaisiin kopolymeereihin, jotka on valmistettu tavanomaisemmilla Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä. Eteenin ja korkeampien α-olefiinien reaktioiden suhteelliset nopeudet edellä mainituilla tämän keksinnön mukaisilla titaanipohjaisilla katalyyteillä ovat niin samanlaiset, että monomeerijakautumaa sellaisissa kopolymeereissä, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisilla katalyyteillä, voidaan säätää monomeerireagenssien suhteen avulla.

"Additiopolymeroituvia monomeerejä", joita voidaan käyttökelpoisesti polymeroida tämän keksinnön mukaisesti ovat esimerkiksi etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit, asetyleeniset yhdisteet, konjugoidut ja konjugoimattomat dieenit, polyeenit, hiilimonoksidi jne. Edullisia monomeerejä ovat C_{2-10}-α-olefiinit, erityisesti eteeni, propeeni, isobuteeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni ja 1-okteeni. Muita edullisia monomeerejä ovat styreeni, halogeeni- tai alkyylisubstituoidut styreenit, tetrafluorieteeni, vinyylibentsosyklobutaani ja 1,4-heksadieeni.

Yleisesti voidaan katalyytit valita siten, että tuotetaan polymeerisiä tuotteita, jotka ovat puhtaita tietyistä epäpuhtausjäämistä, kuten alumiinista, magnesiumista ja kloorista, joita tavallisesti löytyy sellaisista polymeereistä, jotka on valmistettu Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä. Polymeerituotteilla jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla katalyyteillä tulee näin ollen olemaan laajempi käyttösovellusten alue kuin sellaisilla polymeereillä, jotka on valmistettu tavanomaisilla Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä, jotka sisältävät metallialkyyliä, kuten alumiinialkyyliä.

Tämän keksinnön selostamisen jälkeen seuraavat esimerkit on annettu sen edelleen kuvaamiseksi, eikä niitä ole tarkoitettu rajoittaviksi. Ellei muuta ole mainittu, ovat kaikki osat ja osuudet paino-osia ja -osuuksia.

Esimerkki 1

Valmistettiin katalyyttiseos yhdistämällä 50 mikromoolia bis(syklopentadienyyli)dibentsyylizirkoniumia ja 50 mikromoolia ferroseeniperfluoritetrafenyyliboraattia 50 ml:ssa puhdistettua tolueenia, josta oli poistettu ilma. Tätä seosta sekoitettiin noin 30 sekunnin ajan, kunnes sininen ferroseenin väri hävisi.

Polymerointi

Tämä katalyytti yhdistettiin seokseen, joka sisälsi 2 l sekoitettua alkaaniliuotinta (Isopar E™, jota on saatavilla Exxon Chemicals Inc.:lta), 75 ml 50 psi (350 kPa) paineessa vetyä, ja eteeniä (31 ilmakehää, 3,1 MPa) 4 l:n reaktorissa. Reagensseista oli juuri aikaisemmin poistettu ilma ja ne oli puhdistettu, ja reaktorin sisältö oli lämmitetty 170 °C:een. Lisättiin 10 ml esimerkin 1 mukaista katalyyttiliuosta. Tapahtui välitön nopea eteenin virtaus reaktoriin ja huomattava nousu reaktorin lämpötilassa. (Eteenin virtaus oli suurempi kuin 100 g minuutissa ja lämpötilan nousu oli suurempi kuin 17 °C). 10 minuutin reaktiojakson jälkeen reaktorin sisältö otettiin ulos ja haihtuvat aineet poistettiin, jolloin jäljelle jäi 46 g suuritiheyksistä polyeteeniä.

Esimerkki 2

25 ml:aan puhdistettua tolueenia, josta oli poistettu ilma, lisättiin 25 mikromoolia (tert-butyyliamido)-dimetyyli(tetrametyyli- η^5-syklopentadienyyli)silaanidibentsyylizirkoniumia ja 25 mikromoolia ferroseeniperfluoritetrafenyyliboraattia. Tätä seosta sekoitettiin noin 1 minuutin ajan, kunnes kiinteän ferroseenisuolan sininen väri oli kadonnut.

Polymerointi

4 l:n reaktoriin syötettiin 2 l sekoitettua alkaaniliuotinta (Isopar E™) ja 300 ml 1-okteenia, lämmitettiin 150 °C:een ja paineistettiin eteenillä 31 ilmakehään (3,1 MPa). Kaikki komponentit oli aiemmin puhdistettu ja niistä oli poistettu ilma. 20 ml edellä valmistettua katalyyttiliuosta lisättiin, mikä johti välittömästi nopeaan eteenivirtaukseen reaktoriin ja suureen nousuun reaktorin lämpötilassa (noin 50 g minuutissa eteenivirtausta ja lämpötilan nousu 26 °C). 10 minuutin jakson lopuksi reaktorin sisältö otettiin ulos ja haihtuvat aineet poistettiin, jolloin jäljelle jäi 78 g eteeni/1-okteenikopolymeeriä. Polymeerin 1-okteenipitoisuus oli 7,5 mol-% määritettynä ainetaseesta.

Esimerkki 3

Valmistettiin katalyyttiliuos sekoittamalla 10 mikromoolia kumpaakin, (tert-butyyliamido)dimetyyli(η^5-2,3,4,5-tetrametyylisyklopentadienyyli)silaanidibentsyylititaania ja ferroseeniperfluoritetrafenyyliboraattia 5 millilitrassa tolueenia. 30 sekunnin sekoituksen jälkeen sininen ferroseeni oli kulunut loppuun, ja muodostunut vihreänharmaa liuos.

Polymerointi

Tämän katalyytin lisääminen sekoitettuun (500 rpm) kahden litran reaktoriin, joka sisälsi Isopar-E:tä (1 000 ml), 1-okteenia (200 ml), vetyä (50 ml 50 psi:ssä, 350 kPa) ja eteeniä (kylläinen 450 psi:ssä, 3 MPa) 130 °C:ssa, johti 40 °C:een lämpötilan nousuun. Kymmenen minuuttia katalyyttiseoksen reaktoriin lisäämisen jälkeen sisältö otettiin ulos ja haihtuvat aineet stripattiin, jolloin saatiin 104 g lineaarista alhaisen tiheyden polyeteeniä.

Esimerkki 4

Valmistettiin katalyyttiseos 10 ml:sta kumpaakin, ferroseeniperfluoritetrafenyyliboraattia ja 2-η^5-syklopen-

tadienyyli)-2-η^5-fluorenyyli)propaanidibentsyylizirkoniumia tolueenissa (5 ml). 1 minuutin sekoituksen jälkeen saatiin vihertävä liuos.

Polymerointi

Tämä katalyyttiliuos lisättiin sitten sekoitettuun (500 rpm) 2 litran reaktoriin, joka sisälsi propeenia (200 g), Isopar-E:tä (600 ml) ja 1-okteenia (200 ml) 50 °C:ssa. Lisättäessä katalyytti tapahtui 10 °C lämpötilan nousu, ja se pysyi 3 minuutin ajan huolimatta -10 °C:eisen etyleeniglykoli/vesiseoksen kierrättämisestä reaktorin sisäisissä jäähdytyskierukoissa. 30 minuutin kuluttua reaktorin sisältö otettiin ulos ja haihtuvat aineet poistettiin, jolloin saatiin 167 g kirkasta, kumimaista syndiotaktista propeeni/1-okteenikopolymeeriä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen additiopolymerointikatalyytin valmistamiseksi, jolla on kaava:

$$L_l MX^+A^-$$

jossa:

L itsenäisesti joka kerran esiintyessään on ligandi tai ligandijärjestelmä;

M on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 4 metalli tai lantanidisarjan metalli;

X on hydridi tai hiilivety-, silyyli- tai germyyliryhmä, jossa on korkeintaan 20 hiili-, pii- tai germaniumatomia;

l on kokonaisluku, joka on suurempi tai yhtäsuuri kuin 1; ja

A^- on monovalenttinen yhteensopiva ei-koordinoiva anioni, jolla on kaava

$$[BX_1X_2X_3X_4]^-$$

jossa

B on boori valenssitilassa 3 ja

X_1, X_2, X_3 ja X_4 ovat perfluorattuja hiilivetyradikaaleja, jotka sisältävät 6 - 20 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että se käsittää sellaisen ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin johdannaisen, jolla on kaava:

$$L_l MX_2,$$

jossa

L, l, M ja kumpikin X itsenäisesti ovat kuten edellä määriteltiin,

kontaktoimisen sellaisen hapettavan aineen kanssa, joka pelkistyneessä muodossa ei vaikuta häiritsevästi tuloksena olevaan katalyyttiin, jolla hapettavalla aineella on kaava:

$(Ox^{+a})_b (A^-)_d$

jossa:

Ox^{+a} on kationinen hapetin, joka ei ole Bronsted-happo, ja jonka varaus (+a) pystyy hapettamaan ryhmän 4 metallin tai lantanidimetallin johdannaisen;

A^- on kuten edellä määriteltiin; ja

b ja d ovat kokonaislukuja, jotka on valittu siten, että ne tuottavat varaustasapainon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisen hapettimen hapetuspotentiaali on vähintään +0,20 volttia.

3. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Ox^{+a} on ferrosenium; bisindenyyli Fe(III); substituoidun ferroseenin kationinen johdannainen; tai metallinen kationi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Ox^{+a} on ferrosenium tai Ag^{+1}.

5. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että M on titaani tai zirkonium.

6. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

L on:

a) anioninen ligandi, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat R, $-R'(OR')_mOR$, $(OR')_mOR$, $-PR_2$, -SR, -OR, $-NR_2$, hydridi sekä organometalloidiradikaalit, jotka sisältävät ryhmän 14 alkuainetta ja joissa kukin mainitun organometalloidin orgaanisen osan hiilivetysubstituenteista sisältää itsenäisesti 1 - 20 hiiliatomia, jolloin

R on hiilivety-, silyyli-, germyyli- tai substituoitu hiilivety-, silyyli- tai germyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiili-, pii- tai germaniumatomia;

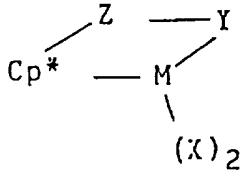
R' on C_{2-10}-alkyleeni, ja

m on kokonaisluku väliltä nollasta kymmeneen; tai

b) neutraali donoriligandi, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ROR, NR_3, PR_3 ja SR_2, jolloin R on kuten edellä määriteltiin.

7. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että L on sellainen substituoidun syklopentadienyyliryhmän johdannainen, joka aiheuttaa aktiiviseen metallikohtaan pakotetun geometrian ja joka sisältää enintään 20 muuta atomia kuin vetyä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että L_1MX_2 vastaa rakennekaavaa:



jossa:

M on titaani tai zirkonium;

X on kuten patenttivaatimuksessa 1 määriteltiin;

Cp* on syklopentadienyyliryhmä tai substituoitu syklopentadienyyliryhmä, joka on sitoutunut η^5-sidosmuodolla M:ään;

Z on divalenttinen ryhmä, joka sisältää happea, booria tai alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 14 jäsentä; ja

Y on yhdistävä ryhmä, joka sisältää typpeä, fosforia, happea tai rikkiä tai valinnaisesti Z ja Y yhdessä muodostavat yhteenliittyneinä rengasrakenteen.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en additionspolymeriseringskatalysator med formeln

$$L_l\, MX^+A^-$$

där

L är självständigt vid varje förekomst en ligand eller ett ligandsystem;

M är en metall ur grupp 4 eller en metall ur lantanidserien i grundämnenas periodiska system;

X är hydrid eller en kolväte-, silyl- eller germylgrupp med högst 20 kol-, kisel- eller germaniumatomer;

l är ett heltal större eller lika stort med 1; och

A^- är en envärd kompatibel icke-koordinerande anjon med formeln

$$[BX_1X_2X_3X_4]^-$$

där

B är bor i valenstillstånd 3 och

X_1, X_2, X_3 och X_4 är perfluorerade kolväteradikaler med 6 - 20 kolatomer, k ä n n e t e c k n a t av att ett derivat av en grupp 4-metall eller en lantanidmetall, vilket derivat har formeln

$$L_l\, MX_2$$

där

L, l, M och båda X är oberoende av varandra såsom ovan definierats,

bringas i kontakt med ett sådant oxiderande ämne som i reducerad form inte stör den resulterande katalysatorn, vilket oxiderande ämne har formeln:

$$(Ox^{+a})_b(A^-)_d$$

där

Ox^{+a} är ett katjoniskt oxideringsmedel, som inte är Bronsted-syra och vars laddning (+a) kan oxidera derivatet av grupp 4-metallen eller lantanidmetallen;

A^- är såsom ovan definierats; och

b och d är heltal valda så att de åstadkommer laddningsbalans.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det katjoniska oxideringsmedlets oxideringspotential är minst +0,20 volt.

3. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att Ox^{+a} är ferrocenium; bisindenyl Fe(III); ett katjoniskt derivat av substituerad ferrocen; eller en metallkatjon.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att Ox^{+a} är ferrocenium eller Ag^{+1}.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att M är titan eller zirkonium.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att

L är:

a) en anjonisk ligand vald bland R, $-R'(OR')_mOR$, $(OR')_mOR$, $-PR_2$, -SR, -OR, $-NR_2$, hydrid och organometalloidradikaler som innehåller ett grundämne ur grupp 14 och som i var och en av kolvätesubstituenterna i nämnda organometalloids organiska del självständigt innehåller 1 - 20 kolatomer, varvid

R är en kolväte, silyl- eller germylgrupp eller en substituerad kolväte-, silyl- eller germylgrupp med 1 - 24 kol-, kisel- eller germaniumatomer;

R' är C_{2-10}-alkylen, och

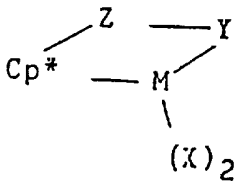
m är ett heltal 0 - 10; eller

b) en neutral donatorligand vald bland ROR, NR_3, PR_3 och SR_2, varvid R är ovan definierad.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att L

är ett sådant derivat av en substituerad cyklopentadienylgrupp som förorsakar en tvingad geometri i en aktiv metallpunkt och som innehåller högst 20 andra atomer än väte.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t av att L_1MX_2 motsvarar strukturformeln



där

M är titan eller zirkonium;

X är såsom definierats i patentkrav 1;

Cp* är en cyklopentadienylgrupp eller en substituerad cyklopentadienylgrupp, som är bunden vid M med en η^5-bindningsform;

Z är en tvåvärd grupp, som innehåller syre, bor eller en medlem av grupp 14 i grundämnenas periodiska system; och

Y är en förenande grupp, som innehåller kväve, fosfor, syre eller svavel, eller valfritt bildar Z och Y sammanbundna en ringstruktur tillsammans.