(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 690 34 250 T2** 2008.05.21

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 765 888 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **690 34 250.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 119 603.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **30.08.1990**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **29.08.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 4/60*** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

401345	**31.08.1989**	**US**
401344	**31.08.1989**	**US**
428082	**27.10.1989**	**US**
428283	**27.10.1989**	**US**
428276	**27.10.1989**	**US**
436524	**14.11.1989**	**US**
545403	**03.07.1990**	**US**

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

(73) Patentinhaber:
Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(72) Erfinder:
Stevens, James C., Richmond, Texas 77469, US; Nickias, Peter N., Midland, Michigan 48640, US; Timmers, Francis J., Midland, Michigan 48640, US; Rosen, Robert K., Sugar Land, Texas 77479, US; Wilson, David R., Midland, Michigan 48640, US; Knight, George W., Lake Jackson, Texas 77566, US; Schmidt, Gregory F., Kenneth Square, Pennsylvania 19348, US; Lai, Shih-yaw, Sugar Land, Texas 77479, US

(54) Bezeichnung: **Pseudozufallspolymer aus Alpha-Olefine und ein polymerisierendes Vinylidinemonomer**

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 neue Olefincopolymere mit zuvor unbekannten Eigenschaften, die mit bestimmten neuen Katalysatoren mit einzigartigen Fähigkeiten zur leichten Polymerisierung von α-Olefinen mit gehinderten aliphatischen Vinylidenmonomeren, aromatischen Vinylidenmonomeren oder Mischungen derselben hergestellt werden.

[0002] Es sind auf dem Gebiet viele Metallkoordinationskomplexe bekannt, einschließlich solcher Komplexe, die Monocyclopentadienylgruppen und substituierte Monocyclopentadienylgruppen involvieren. Die Metallkoordinationskomplexe, die verwendet werden, um die Polymere der vorliegenden Erfindung zu erhalten, unterscheiden sich von den zuvor auf dem Gebiet bekannten durch die Tatsache, dass das Metall an eine Cyclopentadienyl- oder eine substituierte Cyclopentadienyl- oder ähnliche Gruppe durch sowohl eine η^5-Bindung wie auch eine verbrückende Bindung, die andere Liganden des Metalls umfasst, gebunden ist.

[0003] Es sind zuvor auf dem Gebiet auch Übergangsmetallkoordinationskomplexe als versteckte („tucked") Komplexe bekannt gewesen. Solche Komplexe werden in Organometallics 6, 232-241 (1987) beschrieben.

[0004] In dem U.S. Patent mit der Seriennummer 8,800, das am 30. Januar 1987 angemeldet wurde (in entsprechender Form als EP 0 277 004 A veröffentlicht), werden bestimmte Bis(cyclopentadienyl)-metallverbindungen offenbart, die durch das Umsetzen eines Bis(cyclopentadienyl)-metallkomplexes mit Salzen von Bronstedsäuren, die ein nicht koordinierendes kompatibles Anion enthalten, gebildet werden. Die Bezugsquelle offenbart die Tatsache, dass solche Komplexe nützlich als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden können. Die zuvor genannten Katalysatoren werden nicht als besonders effektive Katalysatoren zur Olefinpolymerisation angesehen.

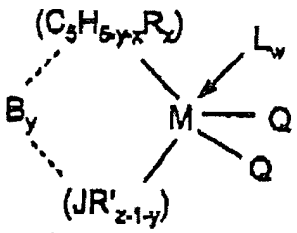
[0005] Vorherige Versuche zur Herstellung von Copolymeren aus aromatischen Vinylidenmonomeren und α-Olefinen, inbesondere von Copolymeren aus Styrol und Ethylen, haben entweder dahingehend versagt, ein wesentliches Einbauen des aromatischen Vinylidenmonomers zu erreichen oder sie haben Polymere mit niedrigem Molekulargewicht ergeben. In Polymer Bulletin, 20, 237-241 (1988) wird ein statistisches Copolymer aus Styrol und Ethylen offenbart, das 1 Molprozent darin eingebautes Styrol enthält. Die berichtete Ausbeute des Polymers war $8{,}3 \times 10^{-4}$ Gramm des Polymers pro eingesetztem Mikromol Titan.

[0006] Thomas Kükenhöhner offenbarte in einer Doktorarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur Darstellung Chiraler Organotitan (IV) Verbindungen für Enantioselektive Synthesen", die im August 1983 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg eingereicht wurde, 1-Oxy-3-cyclopentadienyl-propan-1,3-diyltitan(IV)-komplexe, bei denen der Propandiylrest wahlweise mit Alkyl substituiert ist. Die beispielhaft aufgeführten Komplexe sind 1-Oxy-1-tert-butyl-3-dimethyl-3-cyclopentadienyl-propan-1,3-diyltitan-dihalogenide, -dimethyl und -halogenidmethyl. Es wird für die Komplexe keine Verwendung spezifiziert.

[0007] J. Okuda (Chem. Ber. 123 (1990) 1649-1651; im August 1990 veröffentlicht) offenbart (tert-Butylamido)(dimethyl)(3-tert-butyl-cyclopentadienyl)-silantitandichlorid. Es wird für den Komplex keine Verwendung spezifiziert.

[0008] U.S. 3 157 624 A offenbart öllösliche Copolymere aus einem wahlweise ringsubstituierten Styrol mit einem geradkettigen $C_{8\text{-}25}$ 1-Olefin und diese enthalten 2,5 bis 70% Styrol. Die Copolymere sind als Gleitmittelöladditive, Brennstoffadditive, Farbverdickungsmittel, Schmierfettverdickungsmittel und als Ausgangsmaterialien für polymere Derivate nützlich. Sie werden unter Verwendung von Titantetrachlorid/Trialkylaluminium- oder ARA/Trialkylaluminium-Katalysatorsystemen hergestellt. ARA ist ein Komplexreaktionsprodukt, das 3 Mol Titantrichlorid im Verhältnis zu 1 Mol Aluminiumchlorid enthält.

[0009] EP 0 420 436 A (am 3. April 1991 veröffentlicht) offenbart unter anderem Metallkoordinationskomplexe der Formel A



(A)

worin

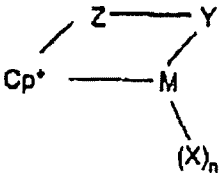
M Titan, Zirconium oder Hafnium ist und in seinem höchsten formalen Oxidationszustand vorliegt (+4, d^0-Komplex);
($C_5H_{5-y-x}R_z$) (i) ein Cyclopentadienylring ist, der mit null bis fünf Substituentengruppen R substituiert ist, x gleich 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, das den Substitutionsgrad bezeichnet, und jede Substituentengruppe R unabhängig voneinander ein C_1-C_{20}-Hydrocarbylrest, ein substituierter C_1-C_{20}-Hydrocarbylrest, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt ist bzw. sind, ein mit C_1-C_{20}-Hydrocarbyl substituierter Halbmetallrest, wobei das Halbmetall aus der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente stammt, oder ein Halogenatom ist, oder (ii) ein Cyclopentadienylring ist, bei dem zwei benachbarte R-Gruppen unter Bildung eines C_4-C_{20}-Ringes miteinander verbunden sind, um einen gesättigten oder ungesättigten polyzyklischen Pentadienylliganden zu ergeben;
(JR'_{x-1-y}) ein heteroatomarer Ligand ist, bei dem J ein Element mit einer Koordinationszahl von 3 aus der Gruppe 15 oder ein Element mit einer Koordinationszahl von 2 aus der Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente ist und jedes R' unabhängig voneinander ein C_1-C_{20}-Hydrocarbylrest oder ein substituierter C_1-C_{20}-Hydrocarbylrest ist, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt ist bzw. sind, und z die Koordinationszahl des Elements J ist;
jedes Q unabhängig voneinander ein einwertiger anionischer Ligand unter der Voraussetzung ist, dass wenn irgendein Q ein Hydrocarbyl ist, sich dieses Q von ($C_5H_{5-y-z}R_z$) unterscheidet oder beide Q zusammen ein zweiwertiges anionisches Chelatisierungsmittel sind;
B eine kovalente verbrückende Gruppe ist, die ein Element der Gruppe 14 oder 15 des Periodensystems der Elemente enthält;
L (i) eine Lewisbase oder (ii) eine zweite Übergangsmetallverbindung des gleichen Typs ist, so dass die zwei Metallzentren M und M' durch Q und Q' miteinander verbrückt sind, wobei M' die gleiche Bedeutung wie M hat und Q' die gleiche Bedeutung wie Q hat;
w eine Zahl von 0 bis 1 ist; und
y gleich 0 oder 1 ist, wenn w größer als 0 ist und y gleich 1 ist, wenn w gleich 0 ist.

[0010] Die Metallkoordinationskomplexe der EP 0 420 436 A sind zur Verwendung mit einem Aluminoxan als ein Katalysator zur Olefinpolymerisierung vorgesehen.

[0011] Beispiel 38 der EP 0 420 436 A offenbart eine Copolymerisation von Ethylen und dem ungesättigten bizyklischen Norbornen unter Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) und Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyltert-butylamidozirkoniumdichlorid als das Katalysatorsystem.

[0012] EP 0 418 044 A (am 20. März 1991 veröffentlicht) offenbart unter anderem Katalysatoren, die der folgenden Formel B entsprechen: $CpMX_n^+A^-$ worin Cp eine einzelne η^5-Cyclopentadienyl- oder substituierte η^5-Cyclopentadienylgruppe ist, die optional kovalent durch einen Substituenten an M gebunden ist;
M gleich Hafnium, Titan oder Zirkonium ist, das in einer η^5-gebundenen Weise an die Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe gebunden ist;
x unabhängig bei jedem Auftreten ein Hydrid oder ein Rest, ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy und Kombinationen derselben mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen und neutralen Lewisbaseliganden mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen, ist oder wahlweise ein x zusammen mit Cp einen Metallring mit M aus bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen bildet;
R gleich Alkyl oder Aryl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist;
n gleich 1 oder 2 abhängig von der Wertigkeit von M ist; und
A^- ein nicht koordinierendes kompatibles Anion eines Bronstedsäuresalzes ist.

[0013] EP 0 416 815 A (aus der die vorliegende Anmeldung abstammt) offenbart unter anderem einen Olefinadditionskatalysator, der einen Metallkoordinationskomplex und einen aktivierenden Cokatalysator enthält, bei dem der Metallkoordinationskomplex ein Metallmonocyclopentadienylkoordinationskomplex ist, der der folgenden Formel I entspricht:



(I)

worin
M ein Metall der Gruppe 3 (außer Scandium) ist, der Gruppe 4-10 oder der Lanthanidenserie des Periodensystems der Elemente ist;
Cp^+ eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die in einem η^5-Bindungsmodus an

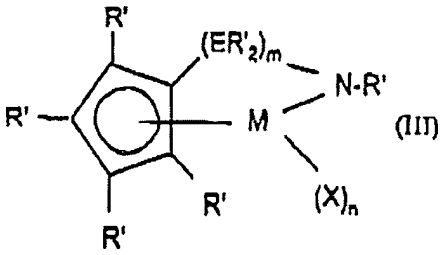
M gebunden ist;
z ein Rest ist, der Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und wahlweise Schwefel oder Sauerstoff enthält, wobei dieser Rest bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome hat und wahlweise C_p^+ und Z zusammen ein annelliertes Ringsystem bilden;
x bei jedem Auftreten eine anionische Ligandengruppe oder neutrale Lewis-Base-Ligandengruppe mit bis zu 30 Nicht-Wasserstoffatomen ist;
n gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 abhängig von der Wertigkeit von M ist; und
Y eine anionische oder nicht-anionische Ligandengruppe ist, die an Z und M gebunden ist, die Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthält und bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome aufweist, wobei Y und Z wahlweise zusammen ein annelliertes Ringsystem bilden.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, die durch das In-Kontakt-Bringen bestimmter additionspolymerisierbarer Monomere unter Additionspolymerisationsbedingungen mit einem bestimmten Katalysator hergestellt werden können.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt pseudostatistische Polymere zur Verfügung, umfassend ein Interpolymer eines α-Olefins, ausgewählt aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen, und wenigstens 1,0 Mol-% polymerisierbaren Vinylidenmonomers, entsprechend der Formel: CG_2=CG'R''' worin R''' ein sterisch voluminöser aliphatischer Substituent mit bis zu 20 Kohlenstoffen oder ein Arylsubstituent mit bis zu 20 Kohlenstoffen ist, G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und G' unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist oder alternativ G' und ein aliphatischer Substituent R''' zusammen ein Ringsystem bilden, wobei in diesem Polymer jede CG'R-Einheit in dem Polymergrundgerüst durch 2 oder mehr Methyleneinheiten voneinander getrennt ist.

[0016] Polymere der Erfindung sind als geformte Artikel, Filme für Verpackungsanwendungen und Schäume für Polsteranwendungen und zur Modifikation synthetischer und natürlich vorkommender Harze nützlich.

[0017] Die Copolymere der Erfindung sind durch das In-Kontakt-Bringen von polymerisierbaren Mischungen aus einem der genannten α-Olefine und einem gehinderten aliphatischen Vinylidenmonomer, aromatischen Vinylidenmonomer oder einer Mischung derselben mit einem Katalysator, der einen Metallkoordinationskomplex und einen aktivierenden Cokatalysator enthält, erhältlich, wobei der Komplex der Formel III entspricht:



worin
M gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, das in einem η^5-Bindungsmodus an die Cyclopentadienylgruppe gebunden ist;
R' bei jedem Auftreten Wasserstoff oder ein Rest, ausgewählt aus Silyl, Alkyl, Aryl oder Kombinationen derselben mit 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatomen, ist;
E gleich Silicium ist;
X bei jedem Auftreten Halogen, Alkyl, Aryl oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist;
m gleich 1 oder 2 ist und
n gleich 1 oder 2 abhängig von der Wertigkeit von M ist,
und dieses Olefin/gehindertes Vinyliden-Copolymer einen gehinderten Vinylidenmonomergehalt von wenigstens 1,0 Molprozent aufweist. Man wird erkennen, dass die Copolymere nicht notwendigerweise durch diese Polymerisation hergestellt werden und insbesondere unter Verwendung entsprechender Katalysatoren hergestellt werden können, bei denen der Metallkomplex der Formel I, nicht aber der Formel III entspricht.

[0018] Der Begriff „aktivierender Cokatalysator", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf einen sekundären Bestandteil des Katalysators, der in der Lage ist, zu bewirken, dass der metallhaltige Komplex als ein Additionspolymerisationskatalysator wirksam wird oder alternativ dazu die Ionenladung der katalytisch aktiven Spezies ausgleicht. Beispiele der zuvor genannten aktivierenden Cokatalysatoren zur Verwendung hierin umfassen Aluminiumverbindungen, die eine Al-O-Bindung enthalten, wie die Alkylaluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenide, Aluminiumalkylhalogenide, Lewis-Säuren, Ammo-

niumsalze, nicht störende Oxidationsmittel, z. B. Silbersalze und Ferroceniumionen sowie Mischungen der vorgenannten.

[0019] Besondere Techniken zur Herstellung der Verbindungen vom Aluminoxantyp durch das In-Kontakt-Bringen einer Aluminiumalkylverbindung mit einem anorganischen Salz, das Kristallwasser enthält, werden in der U.S. 4,542,119 A offenbart. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Aluminiumalkylverbindung mit einer regenerierbaren wasserhaltigen Substanz wie einem hydratisierten Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder einer anderen Substanz in Kontakt gebracht. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminoxan, das solch eine regenerierbare Substanz einsetzt, wird in der EP 0 338 044 A offenbart.

[0020] Zusätzliche geeignete aktivierende Cokatalysatoren umfassen Verbindungen, die der folgenden Formel entsprechen: $AlR_nX''_{3-n}$ worin:
R bei jedem Auftreten C_{1-10}-Alkyl oder Aralkyl ist; X'' ein Halogen ist und n gleich 1, 2 oder 3 ist.

[0021] Am meisten bevorzugt sind solche Cokatalysatoren Trialkylaluminiumverbindungen, insbesondere Triethylaluminium.

[0022] Durch den Begriff „gehinderte aliphatische Vinylidenverbindungen" sind additionspolymerisierbare Vinylidenmonomere gemeint, die der folgenden Formel entsprechen: CG_2=CG'R'' worin R'' ein sterisch voluminöser aliphatischer Substituent mit bis zu 20 Kohlenstoffen ist, G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und G' unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist oder alternativ G' und R'' zusammen ein Ringsystem bilden. Durch den Begriff „sterisch voluminös" ist gemeint, dass das Monomer, das diesen Substituenten trägt, normalerweise nicht zur Additionspolymerisation durch übliche Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren in einer Geschwindigkeit in der Lage ist, die mit der von Ethylenpolymerisationen vergleichbar ist. Bevorzugte gehinderte aliphatische Vinylidenverbindungen sind Monomere, bei denen eines der Kohlenstoffatome, das eine ethylenische Ungesättigtheit trägt, tertiär oder quatär substituiert ist. Beispiele solcher Substituenten umfassen zyklische aliphatische Gruppen wie Cyclohexan, Cyclohexen, Cycloocten oder ringalkyl- oder arylsubstituierte Derivate derselben, tert-Butyl und Norbornyl. Am meisten bevorzugte gehinderte aliphatische Vinylidenverbindungen sind die verschiedenen isomeren vinylringsubstituierten Derivate von Cyclohexen und substituierte Cyclohexene und 5-Ethyliden-2-norbornen. Besonders geeignet sind 1-, 3- und 4-Vinylcyclohexen.

[0023] Durch den Begriff „gehinderte Vinylidenverbindung" sind additionspolymerisierbare Vinylidenmonomere gemeint, die der folgenden Formel entsprechen: CG_2=CG'R''' worin R''' gleich R'' oder ein Arylsubstituent mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist und G und G' wie zuvor definiert sind. Zum Beispiel umfassen gehinderte Vinylidenverbindungen zusätzlich zu gehinderten aliphatischen Vinylidenverbindungen auch die aromatischen Vinylidenmonomere.

[0024] Durch den Begriff „aromatische Vinylidenmonomere" sind additionspolymerisierbare Verbindungen gemeint, die der folgenden Formel entsprechen: CG_2=C(G)-Ph worin G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und Ph gleich Phenyl oder eine halogen- oder C_{1-4}-alkylsubstituierte Phenylgruppe ist. Vorzugsweise sind die aromatischen Vinylidenmonomere Monomere, die der oben genannten Formel entsprechen, worin G bei jedem Auftreten Wasserstoff ist. Ein am meisten bevorzugtes aromatisches Vinylidenmonomer ist Styrol.

[0025] Durch den Begriff „α-Olefin" sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen sowie Mischungen derselben gemeint.

[0026] Wie sie hierin verwendet werden, sollen sich alle Bezüge auf das Periodensystem der Elemente und der Gruppen davon auf die Version der Tabelle beziehen, die in dem Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1987, unter Verwendung des IUPAC-Systems zur Benennung der Gruppen veröffentlicht wurde.

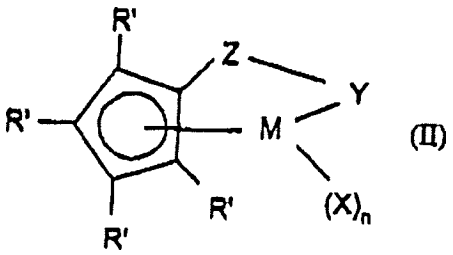
[0027] Jedes Kohlenstoffatom in dem Cyclopentadienylrest des Metallkomplexes der Formel (III) kann mit dem gleichen oder einem unterschiedlichen Rest substituiert oder nicht substituiert sein, ausgewählt aus Hydrocarbylresten, substituierten Hydrocarbylresten, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt ist bzw. sind, hydrocarbylsubstituierten Halbmetallresten, worin das Halbmetall aus der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, und Halogenresten. Zusätzlich können zwei oder mehrere solcher Substituenten zusammen ein annelliertes Ringsystem bilden. Geeignete Hydrocarbyl- und substituierte Hydrocarbylreste, die für wenigstens ein Wasserstoffatom in dem Cyclopentadienylrest substituiert werden können, werden 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und umfassen gerade und verzweigte Alkyl-

reste, zyklische Kohlen wasserstoffreste, alkylsubstituierte zyklische Kohlenwasserstoffreste, aromatische Reste und alkylsubstituierte aromatische Reste. Geeignete Organohalbmetallreste umfassen mono-, di- und trisubstituierte Organohalbmetallreste der Elemente der Gruppe 14, worin jede der Hydrocarbylgruppen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Insbesondere umfassen geeignete Organohalbmetallreste Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Ethyldimethylsilyl, Methyldiethylsilyl, Phenyldimethylsilyl, Methyldiphenylsilyl, Triphenylsilyl, Triphenylgermyl und Trimethylgermyl.

[0028] Geeignete anionische Ligandengruppen X werden beispielhaft aus Hydrid, Halogen, Alkyl, Silyl, Germyl, Aryl, Amid, Aryloxy, Alkoxy, Phosphid, Sulfid, Acyl, Pseudohalogeniden wie Cyanid, Azid und Acetylacetonat sowie Kombinationen derselben ausgewählt.

[0029] Die zur Herstellung der Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Komplexe umfassen vorzugsweise Strukturen mit veränderter oder verbesserter katalytischer Aktivität an der Metallposition, wenn der Komplex mit einem Cokatalysator kombiniert wird. Diesbezüglich hat sich herausgestellt, dass elektronenspendende Substituienten die katalytischen Eigenschaften der Komplexe verbessern.

[0030] Ein bevorzugter Metallkoordinationskomplex entspricht der Formel II:



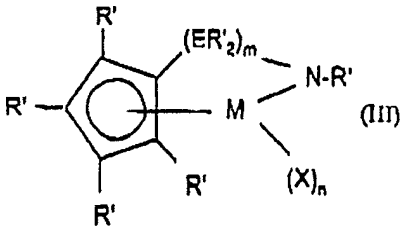
(II)

worin R' bei jedem Auftreten Wasserstoff oder ein Rest, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen derselben (z. B. Alkaryl, Aralkyl, silylsubstituiertes Alkyl, silylsubstituiertes Aryl, Cyanoalkyl, Cyanoaryl, Halogenalkyl, Halogenaryl oder Halogensilyl) mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist, oder ein benachbartes Paar von R'-Gruppen einen Hydrocarbylring bildet, der mit dem Cyclopentadienylrest annelliert ist;
X bei jedem Auftreten ein Hydrid oder ein Rest, ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy und Kombinationen derselben (z. B. Alkaryl, Aralkyl, Silyl, substituiertes Alkyl, silylsubstituiertes Aryl, Aryloxyalkyl, Aryloxyaryl, Alkoxyalkyl, Alkoxyaryl, Amidoalkyl, Amidoaryl, Siloxyalkyl, Siloxyaryl, Amidosiloxyalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl), mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen und neutrale Lewis-Base-Liganden mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist;
Y gleich -O-, -S-, -NR*-, -PR*- oder ein neutraler Zweielektronendonatorligand ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OR*, SR*, $NR*_2$ oder $PR*_2$;
M wie zuvor definiert ist und
Z gleich $SiR*_2$, $CR*_2$, $SiR*_2SiR*_2$, $CR*_2CR*_2$, CR*=CR*, $CR*_2SiR*_2$, $GeR*_2$, BR*, $BR*_2$ ist, worin:
R* bei jedem Auftreten Wasserstoff oder ein Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogenierten Arylgruppen und Kombinationen derselben (z. B. Aralkyl, Alkaryl, Halogenalkaryl und Halogenaralkyl), mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist, oder zwei oder mehrere R* Gruppen von Y, Z oder sowohl Y wie auch Z ein annelliertes Ringsystem bilden.

[0031] Es wird betont, dass obwohl die Formel I und die folgenden Formeln eine zyklische Struktur für die Katalysatoren zeigen, dass wenn Y ein neutraler Zwei-Elektronendonorligand ist, dann die Bindung zwischen M und Y genauer als eine koordinierte-kovalente Bindung bezeichnet wird. Es sollte auch betont werden, dass der Komplex als ein Dimer oder ein höheres Oligomer existieren kann.

[0032] Zudem ist vorzugsweise wenigstens eines von R', Z oder R* ein elektronenspendender Rest. Somit ist Y stark bevorzugt eine stickstoff- oder phosphorhaltige Gruppe, die der Formel -N(R'''')- oder -P(R'''')- entspricht, worin R'''' ein C_{1-10}-Alkyl oder Aryl, d. h. eine Amido- oder Phosphidogruppe, ist.

[0033] Die am meisten bevorzugten Komplexverbindungen sind Amidosilan- oder Amidoalkandiylverbindungen, die der Formel III entsprechen:



worin:
M gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, das in einem η^5-Bindungsmodus an die Cyclopentadienylgruppe gebunden ist;
R' bei jedem Auftreten Wasserstoff oder ein Rest ausgewählt aus Silyl, Alkyl, Aryl und Kombinationen derselben mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatomen ist, oder ein benachbartes Paar aus R'-Gruppen einen Hydrocarbylring bildet, der an den Cyclopentadienylrest annelliert ist;
E gleich Silicium oder Kohlenstoff ist;
X bei jedem Auftreten Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist;
m gleich 1 oder 2 ist und
n gleich 1 oder 2 abhängig von der Wertigkeit von M ist.

[0034] Beispiele der oben genannten am meisten bevorzugten Metallkoordinationsverbindungen umfassen Verbindungen, bei denen das R' auf der Amidogruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (einschließlich der Isomere), Norbornyl, Benzyl oder Phenyl ist; die Cyclopentadienylgruppe gleich Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Fluorenyl oder Octahydrofluorenyl ist; R' auf den zuvor genannten Cyclopentadienylgruppen bei jedem Auftreten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (einschließlich der Isomere), Norbornyl, Benzyl oder Phenyl ist; und X gleich Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (einschließlich der Isomere), Norbornyl, Benzyl oder Phenyl ist. Spezielle Verbindungen umfassen: (tert-Butylamido)-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzirconiumdichlorid, (tert-Butylamido)-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitandichlorid, (Methylamido)-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid, (Methylamido)-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitandichlorid, (Ethylamido)-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-methylentitandichlorid, (tert-Butylamido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-silantitandichlorid, (tert-Butylamido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-silanzirkoniumdibenzyl, (Benzylamido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-silantitandichlorid, (Phenylphosphido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)-silanzirkoniumdibenzyl.

[0035] Die Komplexe können durch das In-Kontakt-Bringen des Metallreaktanten und eines Metallderivats der Gruppe I oder eines Grignard-Derivats der Cyclopentadienylverbindung in einem Lösungsmittel und das Trennen des Salznebenproduktes hergestellt werden. Geeignete Lösungsmittel zur Verwendung bei der Herstellung der Metallkomplexe sind aliphatische oder aromatische Flüssigkeiten wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Tetrahydrofuran, Diethylether, C_{1-4}-Alkylether von Mono- oder Diethylenglycol, C_{1-4}-Alkylether von Mono- oder Dipropylenglycol, Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol oder Mischungen derselben.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Metallverbindung MX_{n+1}, d. h. M liegt in einem niedrigeren Oxidationszustand als in der entsprechenden Verbindung MX_{n+2} vor und dem Oxidationszustand von M in dem gewünschten fertigen Komplex. Es kann ein nicht beeinträchtigendes Oxidationsmittel danach eingesetzt werden, um den Oxidationszustand des Metalls zu erhöhen. Die Oxidation wird lediglich durch das In-Kontakt-Bringen der Reaktanten unter Verwendung von Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen erreicht, die bei der Herstellung des Komplexes selbst verwendet werden. Durch den Begriff „nicht beeinträchtigendes Oxidationsmittel" ist eine Verbindung mit einem Oxidationspotential gemeint, das ausreicht, um den Metalloxidationszustand zu erhöhen, ohne die gewünschte Komplexbildung oder anschließende Polymerisationsverfahren zu beeinträchtigen. Ein besonders geeignetes nicht beeinträchtigendes Oxidationsmittel ist AgCl.

[0037] Um die Handhabung der Metallverbindungen zu unterstützen, die der Formel MX_{n+2} entsprechen, kann es vorteilhaft sein, zuerst davon ein festes Addukt durch die Verwendung eines geeigneten Koordinationsmittels gemäß den wohlbekannten Techniken auf dem Gebiet zu bilden. Zum Beispiel kann man, weil Titantetrachlorid eine rauchende Flüssigkeit ist, die schwierig zu handhaben ist, zuerst ein Addukt aus $TiCl_4$ mit einem Ether, tertiären Amin, tertiären Phosphin oder einer anderen basischen nicht-protischen Verbindung bilden. Die resultierenden Feststoffe können leichter gehandhabt werden. Ein bevorzugtes koordinierendes Addukt ist Tetrahydrofuran.

[0038] Die zur Herstellung des Metallkomplexes eingesetzten Reaktionen können entweder heterogen oder homogen durchgeführt werden. Das heißt, dass die verschiedenen Reaktanten oder das resultierende Produkt nicht wesentlich in der Lösungsmittelmischung löslich sein müssen. Im Allgemeinen werden die Reaktanten unter einer inerten Atmosphäre für einen Zeitraum von mehreren Minuten bis mehreren Tagen in Kontakt gebracht. Falls gewünscht, kann Rühren eingesetzt werden. Die Temperatur der Reaktion liegt im Allgemeinen bei -90°C bis 150°C, vorzugsweise bei -20°C bis 70°C.

[0039] Geeignete Katalysatoren zur Verwendung bei der Herstellung von Copolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch das Kombinieren der Metallkoordinationsverbindung und der aktivierenden Cokatalysatorverbindung in jeder Reihenfolge und in jeder geeigneten Weise hergestellt. Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Koordinationskomplexes und des Cokatalysators auf einer Molbasis bei 1:0,1 bis 1:10.000. Man wird natürlich erkennen, dass das Katalysatorsystem auch in situ gebildet werden kann, wenn die Bestandteile davon direkt zu dem Polymerisationsprozess gegeben werden und ein geeignetes Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel einschließlich eines kondensierten Monomers in dem Polymerisationsprozess verwendet wird. Geeignete Lösungsmittel umfassen Toluol, Ethylbenzol, Alkane und Mischungen derselben. In bestimmten Fällen können die Katalysatoren aus der Lösung isoliert werden und vor der Verwendung unter Bedingungen einer inerten Atmosphäre gelagert werden. Die Bestandteile des Katalysators sind gegen sowohl Feuchtigkeit wie auch Sauerstoff empfindlich und sollten in einer inerten Atmosphäre wie Stickstoff, Argon oder Helium oder im Vakuum gehandhabt und übertragen werden.

[0040] Die Polymerisation wird üblicherweise entsprechend den bekannten Techniken für Polymerisierungen vom Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-Typ durchgeführt. Das heißt, das bzw. die Monomer(e) und der Katalysator werden bei einer Temperatur von -30°C bis 250°C bei reduzierten, erhöhten oder atmosphärischen Drücken in Kontakt gebracht. Die Polymerisation wird unter einer inerten Atmosphäre, die ein abdeckendes Gas wie Stickstoff, Argon, Wasserstoff oder Ethylen sein kann, oder unter Vakuum durchgeführt. Wasserstoff kann zusätzlich zur Steuerung des Molekulargewichts durch Kettenterminierung verwendet werden, so wie es zuvor auf dem Gebiet bekannt war. Der Katalysator kann so wie er ist verwendet werden oder er kann auf einem geeigneten Träger wie Aluminiumoxid, $MgCl_2$ oder Siliciumdioxid gestützt werden, um einen heterogen gestützten Katalysator zur Verfügung zu stellen. Es kann bei Bedarf ein Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen Toluol, Ethylbenzol und überschüssiges aromatisches Vinyliden- oder Olefinmonomer. Die Reaktion kann auch unter Lösungs- oder Schlämmungsbedingungen, in einer Suspension unter Verwendung eines perfluorierten Kohlenwasserstoffes oder einer ähnlichen Flüssigkeit, in der Gasphase, d. h. unter Verwendung eines Fliesbettreaktors, oder in einer Festphasenpulverpolymerisation durchgeführt werden. Eine katalytisch wirksame Menge des vorliegenden Katalysators und Cokatalysators sind alle Mengen, die erfolgreich in der Bildung des Polymers resultieren. Solche Mengen können leicht durch Routineexperimente durch den Fachmann bestimmt werden. Bevorzugte Mengen des Katalysators und des Cokatalysators sind ausreichend, um ein Äquivalentverhältnis des additionspolymerisierbaren Monomers zum Katalysator von 1×10^{10}:1 bis 100:1, vorzugsweise von 1×10^{8}:1 bis 500:1, am meisten bevorzugt 1×10^{6}:1 bis 1.000:1 zur Verfügung zu stellen. Der Cokatalysator wird im Allgemeinen in einer Menge verwendet, um ein Äquivalentverhältnis des Cokatalysators zum Katalysator von 10.000:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 1.000:1 bis 1:1 zu ergeben.

[0041] Es ist zu verstehen, dass der Metallkomplex verschiedene Transformationen durchlaufen kann oder intermediäre Spezies vor und im Verlauf einer Polymerisation bilden kann. Somit sind möglicherweise andere Vorstufen denkbar, um die gleichen katalytischen Spezies, wie sie hierin vorgeschlagen werden, zu erreichen.

[0042] Das resultierende polymere Produkt wird durch Filtrieren oder eine andere geeignete Technik zurück gewonnen. Es können Additive und Hilfsstoffe in die Polymere der vorliegenden Erfindung eingebracht werden, um wünschenswerte Eigenschaften bereitzustellen. Geeignete Additive umfassen Pigmente, UV-Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Treibmittel, Gleitmittel, Weichmacher, photosensibilisierende Mittel und Mischungen derselben.

[0043] Bei der Herstellung von Copolymeren, die aromatische Vinyliden- oder aliphatische gehinderte Vinylmonomere enthalten, ist es wünschenswert, dass auch ein Comonomer eingesetzt wird, das ein α-Olefin ist, das nicht besonders sterisch gehindert ist. Ohne dass man an irgendeine spezielle Theorie zur Durchführung gebunden sein möchte, wird angenommen, dass dies so ist, weil die aktive Stelle durch das Einbauen der gehinderten Vinylverbindung überfrachtet wird, was es unwahrscheinlich macht, dass eine andere gehinderte Vinylverbindung als nächstes Monomer in der Sequenz in die Polymerisation eintreten könnte. Nach dem Einbauen von einem oder mehreren Olefinen, die keine gehinderten Vinylverbindung sind, wird die aktive Stelle erneut zum Einbringen eines gehinderten Vinylmonomers verfügbar. In einem beschränkten Umfang kann allerdings das aromatische Vinylidenmonomer oder das sterisch gehinderte Vinylmonomer in die Polymerkette

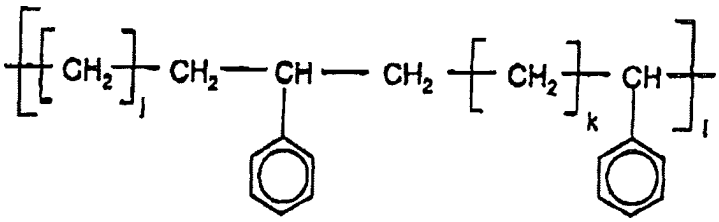
in umgekehrter Reihenfolge eingefügt werden, d. h. um in zwei Methylengruppen zwischen dem substituierten Polymergerüstrest zu resultieren.

[0044] Vorzugsweise besitzen solche Polymere ein Mw von mehr als 13.000, mehr bevorzugt mehr als 20.000 und am meisten bevorzugt mehr als 30.000. Auch besitzen solche Polymere bevorzugt einen Schmelzindex (I_2), ASTM D-1238, Verfahren A, Bedingung E, von weniger als 125, mehr bevorzugt von 0,01-100 und am meisten bevorzugt von 0,1 bis 10.

[0045] Bedingt durch die Verwendung des Katalysatorsystems, das einen Koordinationskomplex der **Fig. 1** enthält, können Copolymere hergestellt werden, die relativ voluminöse oder gehinderte Monomere in im Wesentlichen statistischer Weise bei niedrigen Konzentrationen und bei höheren Konzentrationen in einer geordneten Einfügungslogik einbauen. Die Copolymere aus α-Olefinen, insbesondere Ethylen, und einer gehinderten aliphatischen Vinylidenverbindung oder einem aromatischen Vinylidenmonomer können zudem als „pseudostatistisch" bezeichnet werden. Das heißt, dass die Copolymere keine gut definierten Blöcke aus einem der Monomere aufweisen, jedoch sind die jeweiligen Monomere auf das Einfügen nach bestimmten Regeln beschränkt.

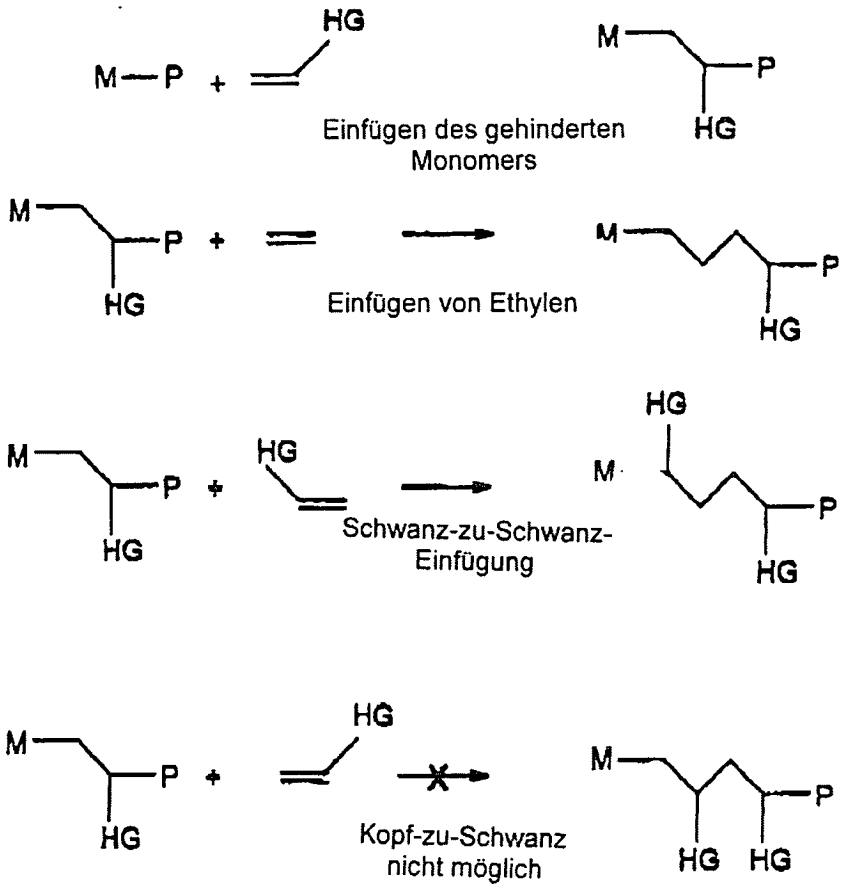
[0046] Diese Regeln ergeben sich aus bestimmten experimentellen Details, die aus einer Analyse der Polymere resultieren. Die Polymere wurden durch ^{13}C NMR-Spektroskopie bei 130°C mit einem Varian VXR-300 Spektrometer bei 75,4 MHz analysiert. Proben von 200 bis 250 mg Polymer wurden in 15 ml heißem o-Dichlorbenzol/1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2 (ungefähr 70/30 V/V) gelöst, das ungefähr 0,05 M Chrom(III)tris(acetylacetonat) aufwies, und ein Teil der resultierenden Lösung wurde in ein NMR-Rohr von 10 mm gegeben. Es wurden die folgenden Parameter und Bedingungen verwendet: Spektralbreite 16.500 Hz; Erfassungszeit 0,090 s; Pulsbreite 36°; Verzögerung 1,0 s, wobei der Entkoppler während der Verzögerung abgeschaltet war; FT-Größe 32 K; Anzahl der Durchläufe > 30.000; Linienverbreiterung 3 Hz. Die aufgezeichneten Spektren hatten Tetrachlorethan-d_2 als Bezugsgröße (σ 73,77 ppm, TMS-Skala).

[0047] Daher zeigen die Ergebnisse der zuvor genannten experimentellen Prozeduren, ohne dass man an irgendeine bestimmte Theorie gebunden sein möchte, dass ein besonderes unterscheidendes Merkmal der pseudostatistischen Copolymere die Tatsache ist, dass alle Phenyl- oder voluminös gehinderten Gruppen, die auf dem Polymergerüst substituiert sind, durch zwei oder mehr Methyleneinheiten voneinander getrennt sind. Mit anderen Worten, die Polymere, die ein gehindertes Monomer der vorliegenden Erfindung enthalten, können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden (unter Verwendung von Styrol als das gehinderte Monomer zu Erläuterungszwecken):



worin j, k und l ≥ 1.

[0048] In einer weiteren Erklärung der zuvor genannten experimentellen und theoretischen Ergebnisse und ohne dass man an irgendeine spezielle Theorie gebunden sein möchte, kann geschlossen werden, dass während der Additionspolymerisationsreaktion unter Einsatz der vorliegenden Katalysatoren, wenn ein gehindertes Monomer in die wachsende Polymerkette eingefügt wird, dann das nächste eingefügte Monomer Ethylen oder ein gehindertes Monomer sein muss, das in einer umgekehrten oder „Schwanz-zu-Schwanz"-Weise eingefügt wird. Dies wird unten für ein gehindertes Vinylmonomer dargestellt, wobei M das katalytische Metallzentrum ist, HG eine gehinderte Gruppe ist und P die wachsende Polymerkette ist:



[0049] Ethylen kann zu jeder Zeit während der Polymerisationsreaktion eingefügt werden. Nach einer umgekehrten oder „Schwanz-zu-Schwanz"-Einfügung eines gehinderten Monomers muss das nächste Monomer Ethylen sein, weil das Einfügen eines anderen gehinderten Monomers an diesem Punkt die gehinderten Substituenten enger zusammen als der minimale Abstand platzieren würde, wie es oben beschrieben wird. Eine Konsequenz dieser Polymerisationsregeln ist, dass die Katalysatoren der Formel I Styrol nicht in einem erheblichen Ausmaß homopolymerisieren, während eine Mischung aus Ethylen und Styrol schnell polymerisiert wird und Copolymere mit einem hohen Styrolgehalt (bis zu 50 Molprozent Styrol) ergeben kann.

[0050] Als eine weitere Erläuterung der Beschreibung des Copolymers aus α-Olefin/gehindertem Monomer der vorliegenden Erfindung wurde ein Computermodell der Polymerisationsreaktion verwendet, um das erwartete ^{13}C NMR-Spektren des Polymerprodukts zu berechnen. Das Computerprogramm verwendete einen Zufallszahlengenerator zur Auswahl entweder eines α-Olefins oder eines gehinderten Monomers zum Einfügen in eine wachsende Polymerkette und berechnete dann die Zahl von jeder Art von ^{13}C NMR-Signalen, die aus dieser Einfügung resultieren. Es wurden Polymere durch das Wiederholen dieses Verfahrens für 10.000 oder mehr Monomereinfügungen generiert und die resultierenden berechneten ^{13}C NMR-Spektren wurden mit den tatsächlichen experimentellen ^{13}C NMR-Spektren für pseudostatistische Ethylen/Styrol-Copolymere der Erfindung verglichen.

[0051] Computersimulationen des Polymers und der resultierenden ^{13}C NMR-Spektren der berechneten pseudostatistischen Ethylen/Styrol-Copolymere wurden unter Verwendung der Randbedingung durchgeführt, dass wenn ein Styrolmonomer in die wachsende Polymerkette eingefügt wurde, das als nächstes eingefügte Monomer ein Ethylen oder ein Styrol sein muss, das in einer umgekehrten oder „Schwanz-zu-Schwanz"-Weise eingefügt wird. Es wurden optimale Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Spektren erhalten, wenn ungefähr 15 Prozent der Styroleinfügungen in der „Schwanz-zu-Schwanz"-Weise vorliegen. Die beobachteten und berechneten ^{13}C NMR-Spektren für solche pseudostatistischen Ethylen/Styrol-Copolymere, die 1,4, 4,8, 9,0, 13, 37 und 47 Molprozent Styrol enthalten, werden in den Fig. 1-Fig. 6 gezeigt. In jedem Fall stimmen die beobachteten und berechneten Spektren exzellent überein.

[0052] Es wurde dann eine Computersimulation des Polymers und der resultierenden ^{13}C NMR-Spektren von Copolymeren vollständig aus statistischem α-Olefin und gehindertem Monomer unter Verwendung keinerlei Beschränkungen bezüglich des Einfügens des gehinderten Monomers durchgeführt. Mit anderen Worten, es wurde dem gehinderten Monomer gestattet, in die wachsende Polymerkette nach einer vorherigen Einfügung

eines gehinderten Monomers eingefügt zu werden, wenn der Zufallszahlengenerator ein gehindertes Monomer als das nächste einzufügende Monomer wählte. Die berechneten Spektren für diese vollständig statistischen Copolymere stimmten mit den beobachteten ^{13}C NMR-Spektren nicht überein, wie es in Fig. 7 für ein Ethylen/Styrol-Copolymer gezeigt wird, das 37 Molprozent Styrol enthält.

[0053] Vor der Polymerisation können die Monomere und Lösungsmittel, falls welche vorhanden sind, durch Vakuumdestillation gereinigt werden und/oder mit Molekularsieben, Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid zur Entfernung von Verunreinigungen in Kontakt gebracht werden. Zudem können reaktive Reinigungsmittel wie Trialkylaluminiumverbindungen, Alkalimetalle und Metalllegierungen, insbesondere Na/K, verwendet werden.

[0054] Geeignete aromatische Vinylidenmonomere, die gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, umfassen Styrol sowie α-Methylstyrol, die C_1-C_4-alkyl- oder phenylringsubstituierten Derivate von Styrol wie Ortho-, Meta- und Paramethylstyrol oder Mischungen derselben, die ringhalogenierten Styrole, Vinylbenzocyclobutane und Divinylbenzol. Ein bevorzugtes aromatisches Vinylidenmonomer ist Styrol.

[0055] Bei der Polymerisation der aromatischen Vinylidenmonomere oder der gehinderten aliphatischen Vinylidenverbindungen und der Olefine werden die Monomere vorzugsweise in solchen Proportionen kombiniert, um einen Gehalt des aromatischen Vinylidenmonomers (oder der aliphatischen gehinderten Vinylidenverbindung) von wenigstens 1,0 Molprozent in dem resultierenden Polymer, mehr bevorzugt 1,5 bis weniger als 50 Molprozent, stark bevorzugt 5,0 bis 48 Molprozent und am meisten bevorzugt mehr als 8,0 bis zu 47 Molprozent zu erhalten. Bevorzugte Durchführungsbedingungen für solche Polymerisationsreaktionen sind Drücke von Atmosphärendruck bis zu 1.000 Atmosphären (0,1 MPa bis 100 MPa) und Temperaturen von 30°C bis 200°C. Polymerisationen bei Temperaturen oberhalb der Autopolymerisationstemperatur der jeweiligen Monomere können kleine Mengen von Homopolymerpolymerisationsprodukten bewirken, die aus einer freien radikalischen Polymerisation resultieren.

[0056] Für die Copolymere, die ein Olefin und ein aromatisches Vinylidenmonomer, insbesondere Ethylen und Styrol, enthalten, wurde überraschenderweise herausgefunden, dass sie elastomere Eigenschaften besitzen. Somit sind solche Polymere einzigartig zur Verwendung in Anwendungen für thermoplastische Elastomere wie die Stoßmodifikation von thermoplastischen und wärmehärtenden Polymeren einschließlich Bitumenarten, Klebstoffen und elastomeren Formkörpern geeignet.

[0057] Die Polymere der Erfindung können durch typisches Pfropfen, Vernetzen, Hydrieren, Funktionalisieren oder andere Reaktionen, die den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt sind, modifiziert werden. Insbesondere in Bezug auf Polymere, die eine aromatische Vinyliden- oder Vinylcyclohexenfunktionalität besitzen, können diese leicht sulfoniert oder chloriert werden, um funktionalisierte Derivate gemäß etablierten Techniken herzustellen. Zudem sind die auf Vinylcyclohexen basierenden Polymere leicht durch das Umsetzen der ungesättigten Ringfunktionalität vernetzbar.

[0058] Die Polymere der vorliegenden Erfindung, egal ob zusätzlich modifiziert oder nicht, können mit synthetischen oder natürlichen Polymeren gemischt werden, um Gemische mit wünschenswerten Eigenschaften bereitzustellen. Insbesondere können Polyethylen, Ethylen/α-Olefin-Copolymere, Polypropylen, Polystyrol, Styrol/Acrylnitril-Copolymere (einschließlich mit kautschukmodifizierte Derivate davon), syndiotaktisches Polystyrol, Polycarbonat, Polyamid, aromatischer Polyester, Polyisocyanat, Polyurethan, Polyacrylnitril, Silicon und Polyphenylenoxidpolymere mit den polymeren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gemischt werden. Die polymeren modifizierenden Mittel werden in Mengen von 0,1 bis 99,0, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gewichtsprozent verwendet.

[0059] In einer stark bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere, die Ethylen und Styrol enthalten, elastomer, so wie es in der Definition einer elastomeren Substanz durch das ASTM Special Technical Bulletin Nr. 184 als eine Substanz definiert wird, die bei Raumtemperatur auf das Doppelte ihrer Länge gedehnt werden kann und beim Freisetzen in ihre ursprüngliche Länge zurückkehren wird.

[0060] Zusätzlich zur Modifikation von synthetischen Thermoplasten werden die vorliegenden Polymere auch nützlich als modifizierende Mittel für Asphalt- oder Bitumenzusammensetzungen eingesetzt. Wünschenswerterweise werden die Polymere aus Styrol und Ethylen in dieser Weise eingesetzt.

[0061] Der Begriff „Bitumen" kann im Allgemeinen als Mischungen von Kohlenwasserstoffen von natürlichem oder pyrogenem Ursprung oder Kombinationen von beiden, häufig zusammen mit deren nicht metallischen Derivaten, die gasförmig, flüssig, halbfest oder fest sein können und die üblicherweise in Kohlendisulfid löslich

sind, definiert werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung können Bitumen mit flüssiger, halbfester oder fester Natur eingesetzt werden. Vom kommerziellen Standpunkt ist Bitumen im Allgemeinen auf Asphaltarten und Teerarten sowie Pecharten beschränkt. Eine Liste verschiedener bitumenartiger Materialien, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfasst die Folgenden:

I. Asphaltarten
1. Mineralölasphaltarten
A. Direkt reduzierte Asphaltarten
1. Reduktion bei Atmosphären- oder reduziertem Druck
2. aus Lösungsmittel gefällt, wie mit Propan
B. Thermische Asphaltarten, wie Reste aus Spalt(„crack")-verfahren von Rohölen
C. Luftgeblasene Asphaltarten
1. direkt geblasen
2. „katalytisch" geblasen
2. Native Asphaltarten
A. Mit einem Mineralgehalt unter 5 Prozent
1. Asphaltite wie Gilsonit, Graphamit und Glanzpech
2. Bermudez und andere natürliche Ablagerungen
B. Mit einem Mineralgehalt über 5 Prozent
1. Gesteinasphaltarten
2. Trinidad oder andere natürliche Ablagerungen
II. Teere und Derivate
1. Reste von getrockneten Kohlenteeren aus Kokereiöfen
A. Kohlenteere reduziert zu Fliesqualität als ST (Straßenteer) für Asphaltierungszwecke
B. Kohlenteerpecharten mit Reduktion bis zum Erweichungspunkt
2. Reste aus anderen pyrogenen Destillaten wie aus Wassergas, Holz, Torf, Knochen, Schiefer, Harz und Fettsäureteeren.

[0062] Wie die Fachleute auf dem Gebiet leicht erkennen werden, kann das gewichtsmittlere Molekulargewicht der verschiedenen Bitumenarten über einen sehr weiten Bereich variieren, zum Beispiel wie von 500 bis 10.000. Zusätzlich wird auch der Erweichungspunkt der verschiedenen Arten von Asphalt von 50°F bis 400°F (10°C bis 205°C) variieren.

[0063] Von den vielen Arten von Asphalt, die verwendet werden können, sind die aus Mineralöl und natürliche wünschenswert, wobei die aus Mineralöl bevorzugt sind. Von den Mineralölasphaltarten sind die thermischen Asphalte bevorzugt.

[0064] Die Menge an Bitumen, das in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 65 bis 99 Gewichtsteilen mit bevorzugten Mengen im Bereich von 80 bis 98 Gewichtsanteilen.

[0065] Nachdem die Erfindung beschrieben wurde, werden die folgenden Beispiele als weitere Erläuterung zur Verfügung gestellt und sind nicht als beschränkend auszulegen. Es sei denn, das Gegenteil wird behauptet, beziehen sich Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1 (Ethylen/Styrol-Copolymerisation)

[0066] Die Polymerisation einer Styrol/Ethylen-Mischung wurde durch das Kombinieren von 1,65 ml einer 10 prozentigen Lösung MAO in Toluol mit einer Lösung aus 45 ml Toluol und 50 ml Styrol in einem Edelstahldrucktank durchgeführt. 250 ml einer 0,010 M Lösung von (Tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)silantitandichlorid, so hergestellt, wie es in Beispiel 2 der EP 0 416 815 A beschrieben wird, wurden zu 2,5 ml Toluol in einen zweiten Drucktank gegeben. Beide Tanks wurden verschlossen, aus dem Handschuhkasten entfernt und an ein 600 ml Edelstahldruckgefäß angeschlossen. Das Druckgefäß wurde vakuumgezogen und mit Argon gespült.

[0067] Die Styrol/Toluol/MAO-Lösung wurde zu dem Druckgefäß gegeben und unter Rühren bei 620 kPa (90 PSIG) Ethylen auf 98°C erwärmt. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Katalysatorlösung hinzu gegeben und der Druck wurde auf 1275 kPa (185 PSIG) erhöht und zwischen 1240-1275 kPa (180-185 PSIG) eingestellt. Die exotherme Reaktion erhöhte die Temperatur auf 95°C. Die Temperatur wurde auf 90°C gesenkt und dann zwischen 90-92°C für den Rest der Reaktion eingestellt.

[0068] Nach 1,0 Stunden wurde die Ethylenzufuhr unterbrochen. Die Reaktion wurde mit Atmosphärischenluft ventiliert und auf 30°C gekühlt, zu welchem Zeitpunkt Methanol hinzu gegeben wurde. Das Produkt wurde eingesammelt, mit Methanol gewaschen und die restlichen Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck bei 120°C entfernt, was in 9,02 g Material resultierte. Die ^{13}C NMR-Analyse dieses Materials zeigte, dass es ein Zufallscopolymer aus Styrol (15,2 Prozent auf die Molbasis bezogen) und Ethylen ist, die frei von Spitzen ist, die Polystyrol zuzuschreiben sind.

Beispiel 2 (Polymerisation eines gehinderten aliphatischen Vinylmonomers)

[0069] 4-Vinylcyclohexen wurde durch Vakuumdestillation über einer Na/K-Legierung gereinigt. Es wurde die Prozedur des Beispiels 4 der EP 0 416 815 A im Wesentlichen unter Verwendung von 50 ml 4-Vinylcyclohexen mit 5,0 ml einer Lösung aus 1,0 M Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator in Toluol in einem Drucktank und 500 ml einer 0,010 M-Lösung aus (tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)silanzirkoniumdichlorid in Toluol, die zu 2 ml Toluol in dem anderen Drucktank hinzu gegeben wurde, wiederholt.

[0070] Die exotherme Reaktion kam zustande, was die Temperatur auf 114°C erhöhte. Die Ethylenzufuhr wurde nach 1 Stunde unterbrochen und die gekühlte und gelüftete Reaktion wurde mit angesäuertem Methanol gelöscht.

[0071] Das Produkt waren 12,6 g Material. Die ^{13}C NMR-Analyse zeigte, das Vinylcyclohexen in das Polymer in einer Menge von 1,5 Molprozent eingebracht worden war.

Beispiel 3 (Ethylen/Styrol-Copolymerisation)

[0072] Es wurde im Wesentlichen die oben genannte Polymerisationsprozedur befolgt, außer dass die Reaktionstemperatur 90°C war. Der Reaktor wurde mit 150 ml eines gemischten Alkanlösungsmittels, 500 ml Styrol und 8 ml 15 prozentiges MAO in Toluol (1.000 Al:Ti) gefüllt. Der Reaktor wurde mit 1240 kPa (180 PSIG) Ethylen gesättigt und es wurden 20 Mikromol $[(C_5Me_4)SiMe_2(N\text{-phenyl})]\text{-}TiCl_2$ hinzu gegeben, um die Polymerisation zu starten. Ethylen wurde bei Bedarf bei 1.240 kPa (180 PSIG) bereitgestellt. Nach 60 Minuten wurde die Lösung aus dem Reaktor in einen Behälter abgelassen, der eine kleine Menge Antioxidationsmittel enthielt. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Die Polymerausbeute war 26,6 g, Schmelzindez (I_2) = 26,6. Die ^{13}C NMR-Analyse zeigte, dass das Polymer zu 47 Molprozent aus Styrol (76 Gewichtsprozent) bestand. Es wurden keine isotaktischen, ataktischen oder syndiotaktischen Sequenzen beobachtet.

Beispiel 4 (Copolymerisation von Ethylen und Styrol)

[0073] Die Reaktionsbedingungen von Beispiel 3 wurden im Wesentlichen wiederholt, um Styrol/Ethylen-Copolymere mit unterschiedlichem Styrolgehalt herzustellen. Der Katalysator war (tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)silantitandichlorid, ausser wenn es anders festegestellt wird. Der MAO-Cokatalysator wurde in einer Menge eingesetzt, um ein atomares Al:M-Verhältnis von 1.000:1 zu ergeben. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle I enthalten.

Tabelle I

Durch-lauf	mg (Komplex)	T (°C)	Lösungs-mittelmenge (ml)[b]	Ethylendruck kPa (PSIG)	Styrol (ml)	Zeit (h)	Ausbeute (g)	Mol.-% Styrol	Mw	Mw / Mn
1	0,92	90	T, 50	1240 (180)	50	1,0	9	15,2	147.000	2,5
2	2,50	90	T, 138	"	138	2,0	29	18,4	65.100	2,7
3	2,20	90	T, 160	"	80	2,0	27	11,7	70.100	2,6
4	2,20	90	T, 204	"	36	2,0	30	8,1	72.300	2,5
5	3,70	90	I, 350	1515 (220)	350	1,0	57	10,3	121.000	2,8
6	3,70	90	I, 525	"	175	0,75	70	6,8	304.000	2,6
7	3,70	90	I, 600	"	100	0,33	46	4,8	180.000	2,6
8	3,70	90	I, 440	"	260	0,33	43	9,0	172.000	2,5
9	1,90	90	I, 650	"	50	0,5	12	2,5	113.000	3,2
10	1,90	90	I, 650	"	50	0,5	40	2,8	154.000	2,6
11	2,20	90	T, 180	1240 (180)	60	2,0	30	13,3	78.600	3,1
12	2,30	90	T, 180	"	60	2,0	11	37,0	-	-

a. Der Katalysator war (Phenylamido)dimethyl(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)silantitandichlorid

b. T = Toluol, I = gemischte Alkane

Beispiel 5 (Polymerisation von Ethylen und Styrol als Terpolymer)

[0074] Mischungen aus Ethylen, Styrol und einem anderen zusätzlichen polymerisierbaren Monomer wurden unter Verwendung eines (tert-Butylamido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)silantitandichloridkomplexes und eines MAO-Cokatalysators in einer Menge zur Bereitstellung eines atomaren Verhältnisses von Al/Ti von 1.000:1 polymerisiert. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II

In jedem Fall war der Cokatalysator Methylaluminoxan und der Metallkomplex war (tert-Butylamido)dimethyl-(tetramethyl-η^5-cyclopentadienyl)titandichlorid

Durchlauf	mg (Komplex)	T (°C)	Lösungsmittel (ml)[a]	Ethylen kPa (PSIG)	Styrol (ml)	Olefin (g)	Zeit (h)	Ausbeute (g)	Mol.-% Styrol	Mol.-% Olefin	Mw	Mw / Mn
1	1,8	90	I (670)	1515 (220)	38	Buten (19)	0,5	51	2,3	6,6	141.000	2,9
2	1,9	90	I (630)	"	76	Buten (9)	0,5	45	3,4	4,5	155.000	2,4
3	1,9	90	I (455)	"	250	Buten (5)	0,5	70	7,2	3,2	153.000	2,4
4	2,2	90	T (40)	1240 (180)	133	Vinyl-BCB (1,5)[b]	2,0	37	22,4	< 1	39.000	2,7

a. I = Lösungsmittel aus gemischten Alkanen, T = Toluol

b. Vinyl-BCB = Vinylbenzocyclobutan

DE 690 34 250 T2 2008.05.21

Patentansprüche

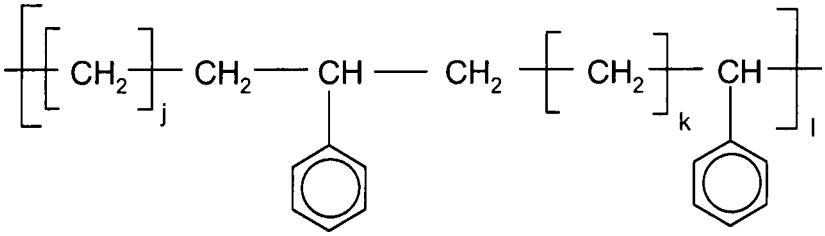
1. Ein pseudostatistisches Polymer, umfassend ein Interpolymer eines α-Olefins, ausgewählt aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen, und wenigstens 1,0 Mol-% polymerisierbaren Vinylidenmonomers, entsprechend der Formel: CG_2=CG'R''' worin R''' ein sterisch voluminöser aliphatischer Substituent mit bis zu 20 Kohlenstoffen oder ein Arylsubstituent mit bis zu 20 Kohlenstoffen ist, G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und G' unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist oder alternativ G' und ein aliphatischer Substituent R''' zusammen ein Ringsystem bilden, wobei in diesem Polymer jede CG'R-Einheit in dem Polymergrundgerüst durch 2 oder mehr Methyleneinheiten voneinander getrennt ist.

2. Ein Polymer nach Anspruch 1, welches ein pseudostatistisches Polymer ist, umfassend ein Interpolymer eines erwähnten α-Olefins und eines aromatischen Vinylidenmonomers, entsprechend der Formel: CG_2=C(G)-Ph worin G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und Ph gleich Phenyl oder eine halogen- oder C_{1-4}-alkylsubstituierte Phenylgruppe ist.

3. Ein Polymer nach Anspruch 2, wobei G bei jedem Auftreten Wasserstoff ist.

4. Ein Polymer nach Anspruch 3, wobei das aromatische Vinylidenmonomer Styrol ist.

5. Ein Polymer nach Anspruch 4, das Ethylen und Styrol enthält und der allgemeinen Formel entspricht:



worin j, k und l ≥ 1 sind.

6. Ein Polymer nach Anspruch 1, welches ein pseudostatistisches Polymer ist, umfassend ein Interpolymer eines erwähnten α-Olefins und einer sterisch gehinderten aliphatischen Vinylidenverbindung, welche der Formel entspricht: CG_2=CG'R'' worin R'' ein sterisch voluminöser aliphatischer Substituent von bis zu 20 Kohlenstoffen ist, G unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist und G' unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder Methyl ist oder alternativ G' und R'' zusammen ein Ringsystem bilden.

7. Ein Polymer nach Anspruch 6, wobei die sterisch gehinderte aliphatische Vinylidenverbindung ein Monomer ist, in dem eines der Kohlenstoffatome, das ethylenische Ungesättigtheit trägt, tertiär oder quartär substituiert ist.

8. Ein Polymer nach Anspruch 7, wobei dieses Kohlenstoffatom ein Ringkohlenstoffatom einer cyclischen aliphatischen Gruppe ist.

9. Ein Polymer nach Anspruch 8, wobei diese cyclische aliphatische Gruppe ein Cyclohexan, Cyclohexen, Cycloocten oder Norbornen ist.

10. Ein Polymer nach Anspruch 9, wobei die sterisch gehinderte aliphatische Vinylidenverbindung 1-, 3- oder 4-Vinylcyclohexen ist.

11. Ein Polymer nach Anspruch 9, wobei die sterisch gehinderte aliphatische Vinylidenverbindung 5-Ethyliden-2-norbornen ist.

12. Ein Polymer nach Anspruch 7, wobei sich dieses Kohlenstoffatom in einer tert.-Butylgruppe befindet.

13. Ein Polymer nach Anspruch 6, enthaltend Ethylen und ein Vinylcyclohexan.

14. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 13, das einen Gehalt an sterisch gehindertem Vinylidenmonomer von 1,5 bis weniger als 50 Mol-% hat.

15. Ein Polymer nach Anspruch 14, das einen Gehalt an sterisch gehindertem Vinylidenmonomer von 5,0 bis 48 Mol-% hat.

16. Ein Polymer nach Anspruch 15, das einen Gehalt an sterisch gehindertem Vinylidenmonomer von mehr als 8,0 bis 47 Mol-% hat.

17. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 16, das ein Mw von größer als 13.000 hat.

18. Ein Polymer nach Anspruch 17, das ein Mw von größer als 20.000 hat.

19. Ein Polymer nach Anspruch 18, das ein Mw von größer als 30.000 hat.

20. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 17 bis 19, das einen Schmelzindex (I_2), gemäß ASTM D-1238 Verfahren A, Bedingung E, von kleiner als 125 hat.

21. Ein Polymer nach Anspruch 20, wobei dieser Schmelzindex von 0,01 bis 100 ist.

22. Ein Polymer nach Anspruch 21, wobei dieser Schmelzindex von 0,1 bis 10 ist.

23. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 1, 2 und 5, welches elastomer ist.

24. Ein Polymer nach Anspruch 4, welches ein Terpolymer von Ethylen, Styrol und einem weiteren polymerisierbaren Monomer ist.

25. Ein Terpolymer nach Anspruch 24, wobei dieses zusätzliche polymerisierbare Monomer ausgewählt ist aus Buten und Vinylbenzocyclobutan.

26. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 14 bis 23, wobei dieses α-Olefin Ethylen ist.

Es folgen 10 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

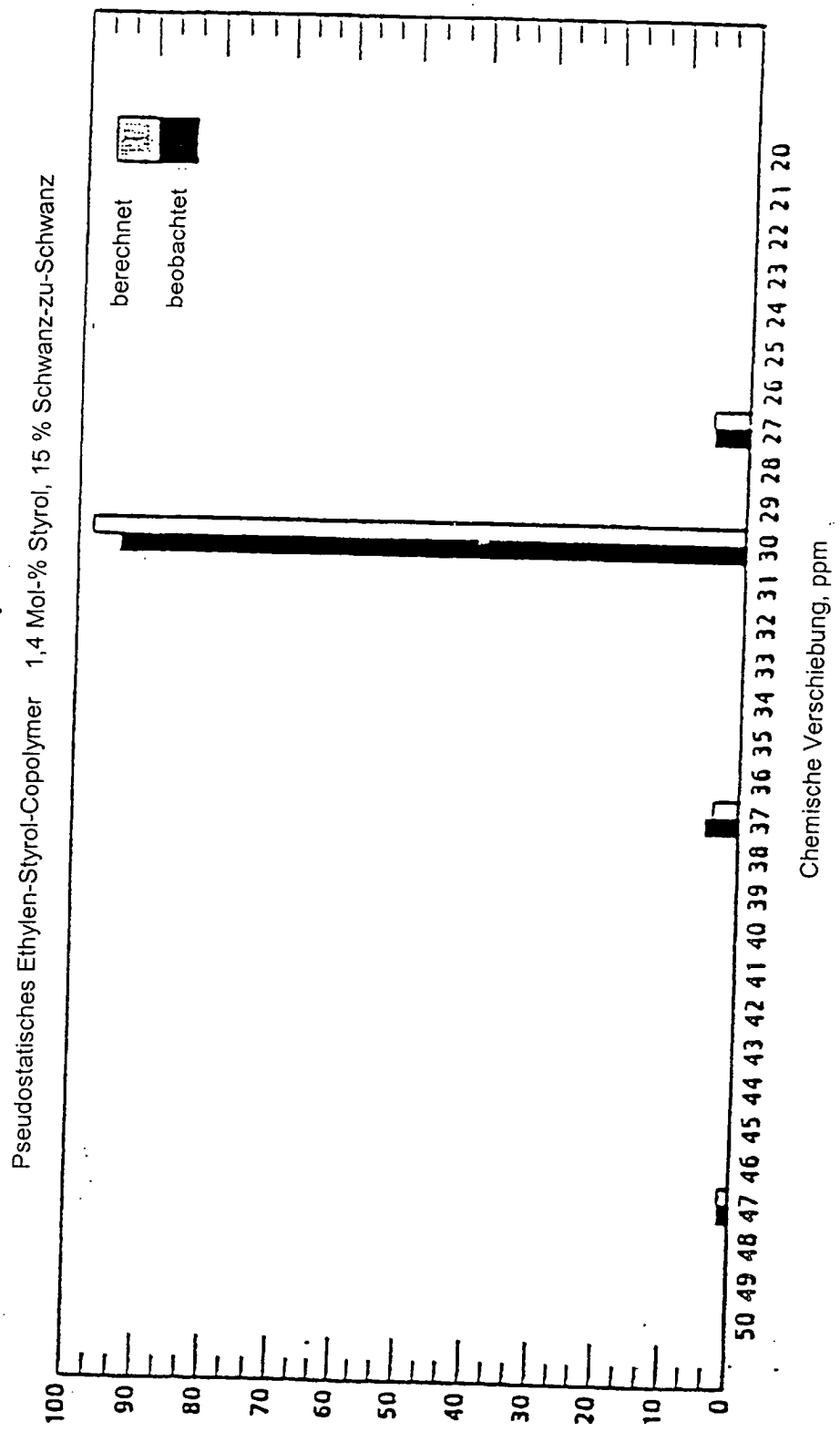


FIG 2

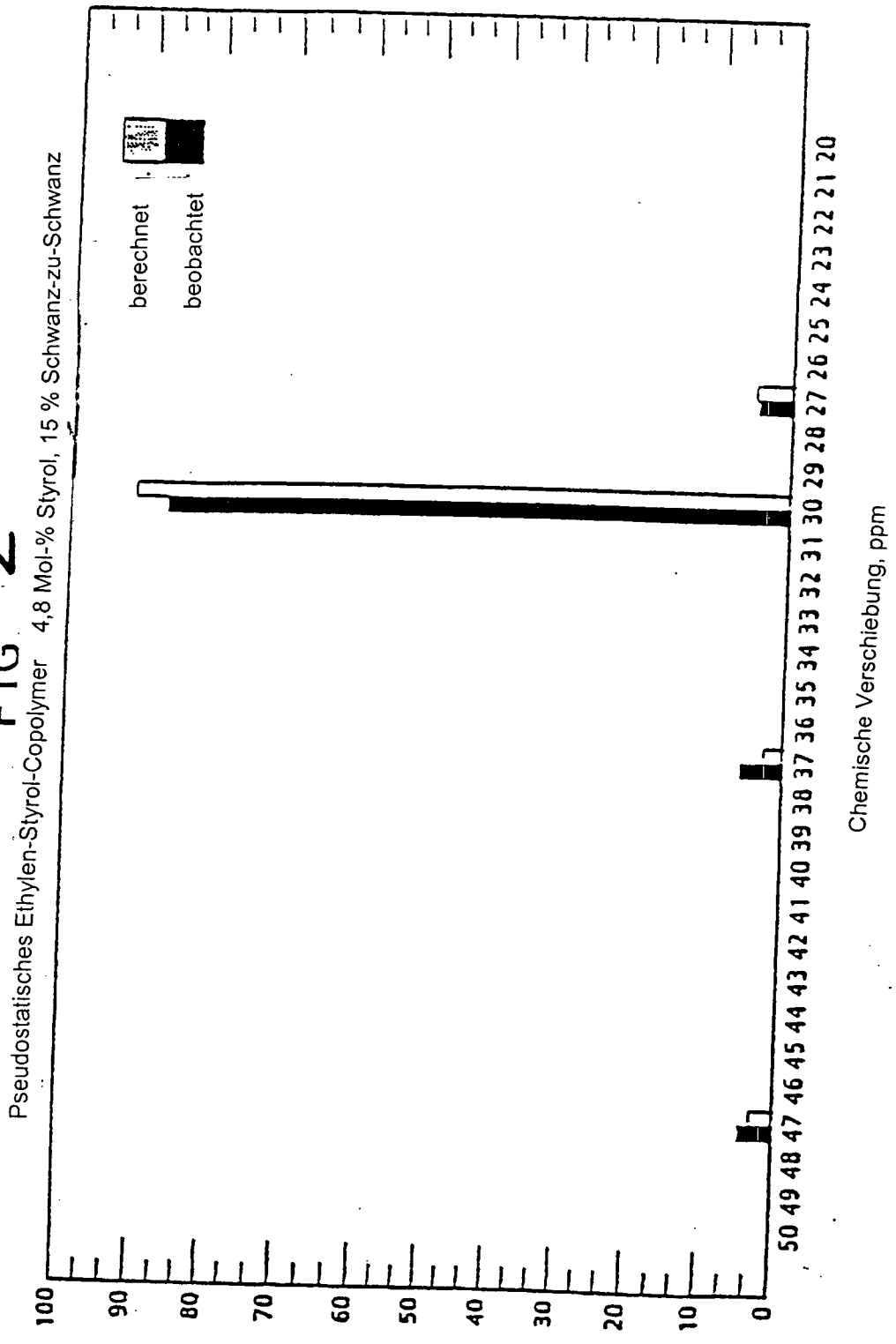

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 4,8 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz
berechnet
beobachtet
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20
Chemische Verschiebung, ppm

FIG. 3

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 9,0 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz

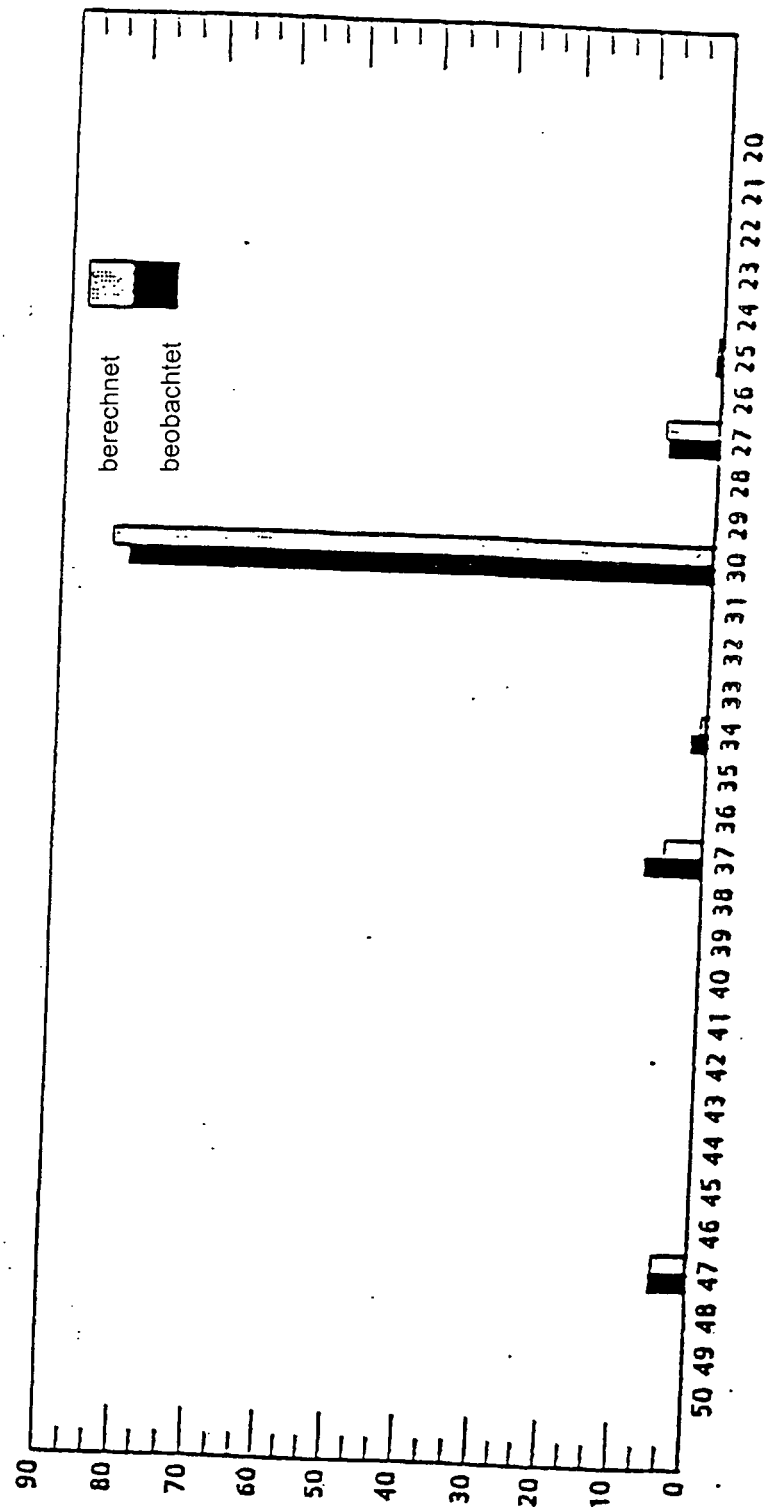


FIG. 4

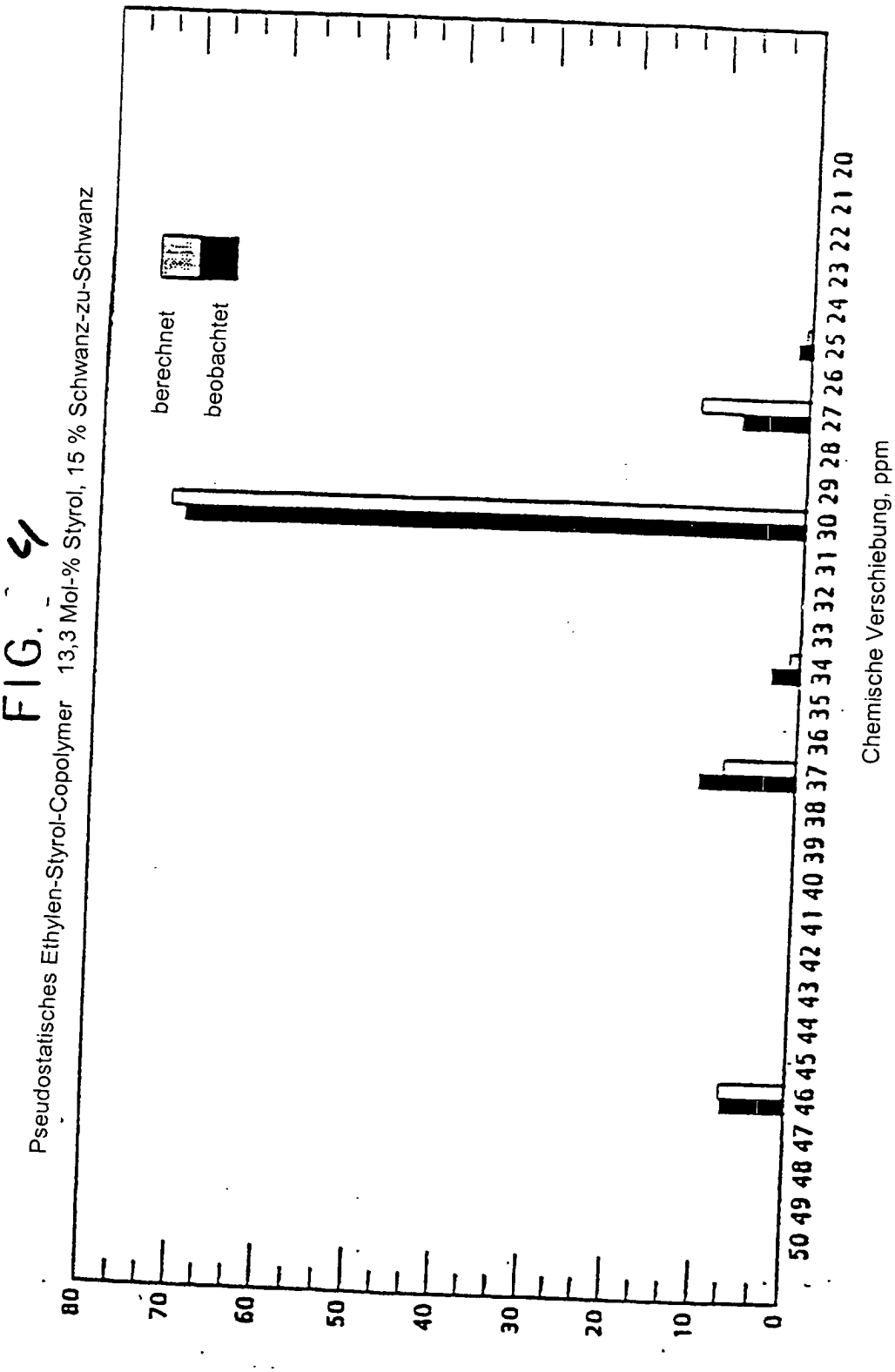

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 13,3 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz
berechnet
beobachtet
80
70
60
50
40
30
20
10
0
50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20
Chemische Verschiebung, ppm

FIG 5

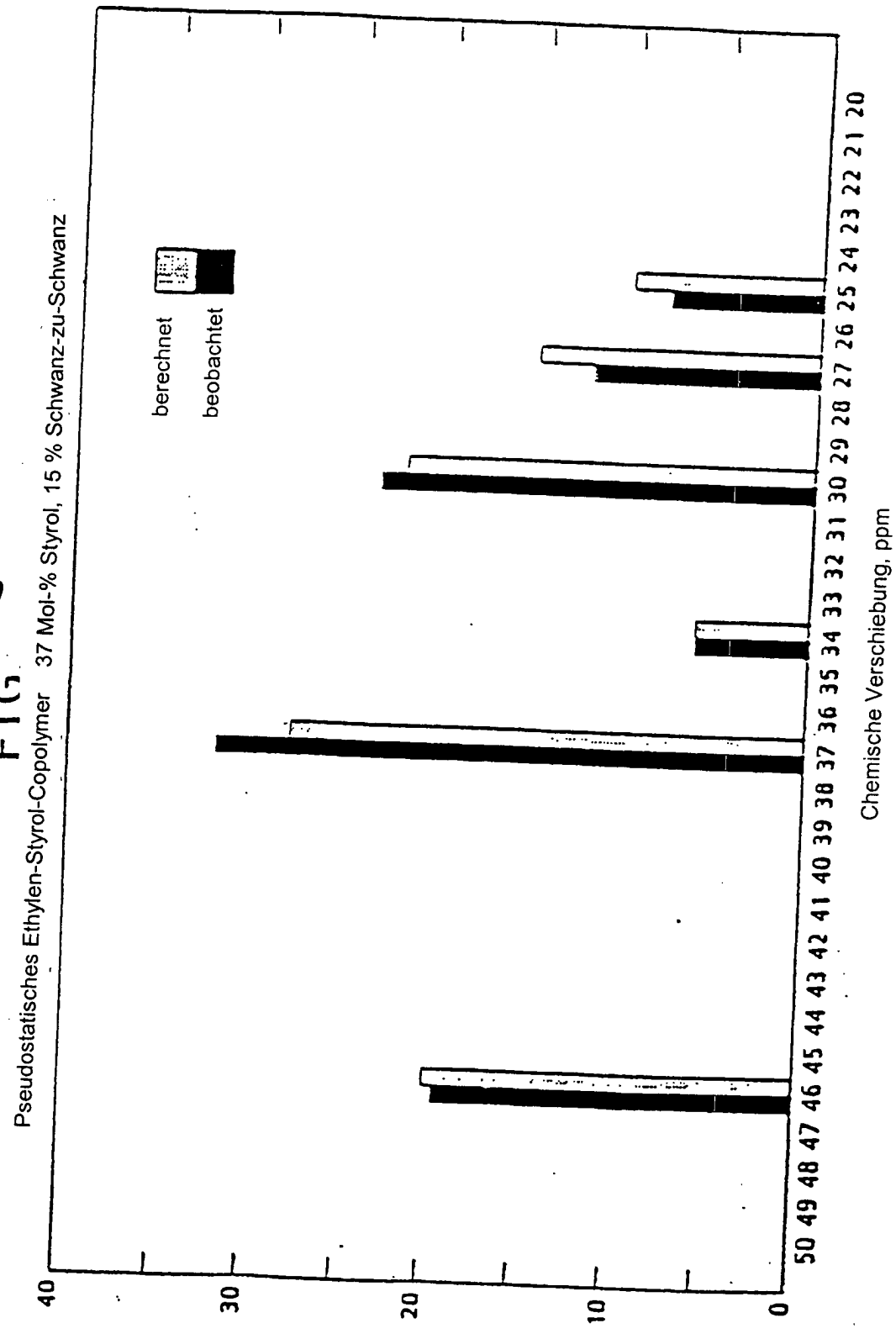

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 37 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz
berechnet
beobachtet
40
30
20
10
0
50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20
Chemische Verschiebung, ppm

FIG. 6

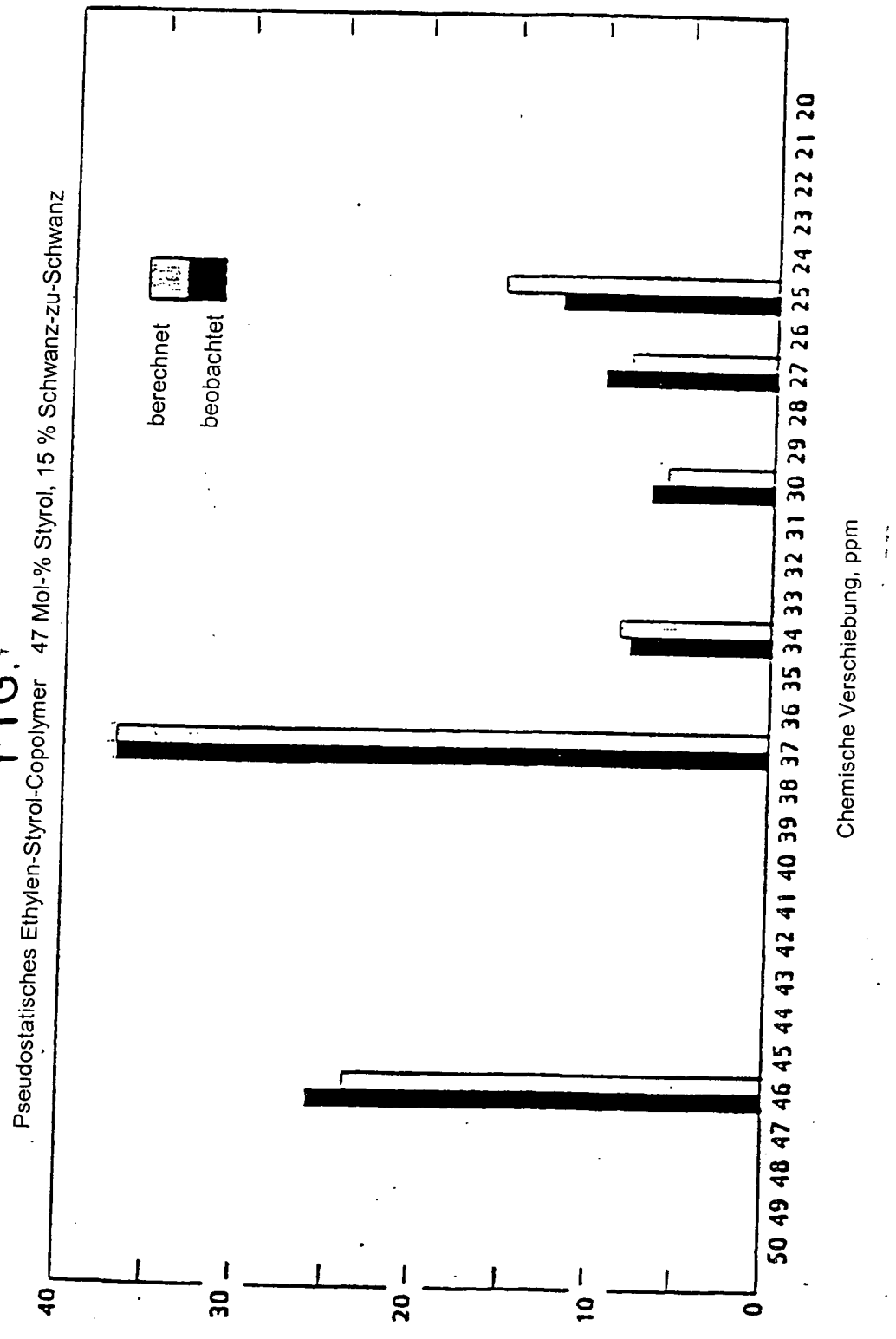

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 47 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz
berechnet
beobachtet
40
30
20
10
0
50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20
Chemische Verschiebung, ppm

FIG. 7

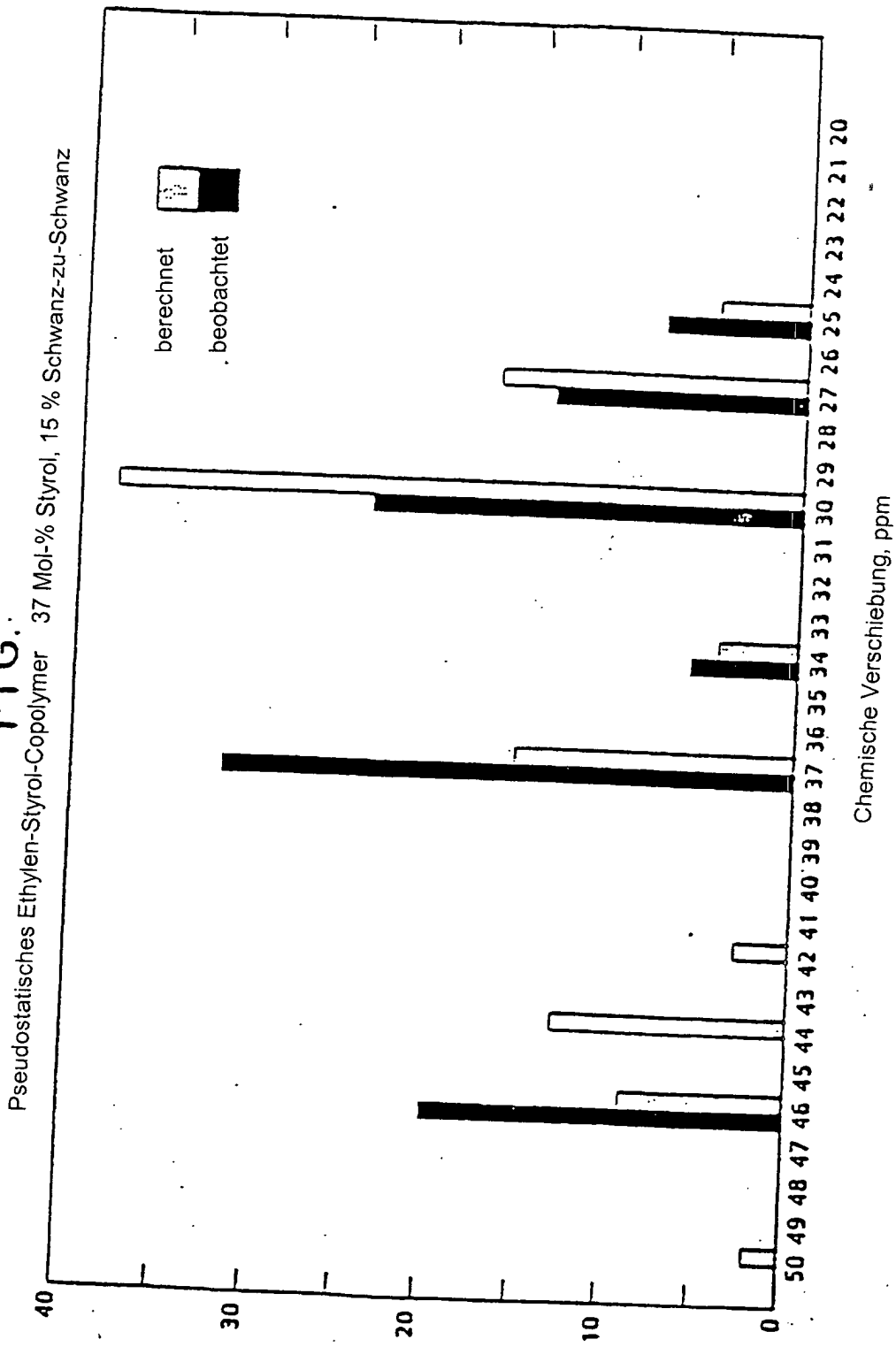

Pseudostatisches Ethylen-Styrol-Copolymer 37 Mol-% Styrol, 15 % Schwanz-zu-Schwanz
berechnet
beobachtet
40
30
20
10
0
50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20
Chemische Verschiebung, ppm

FIG. 8

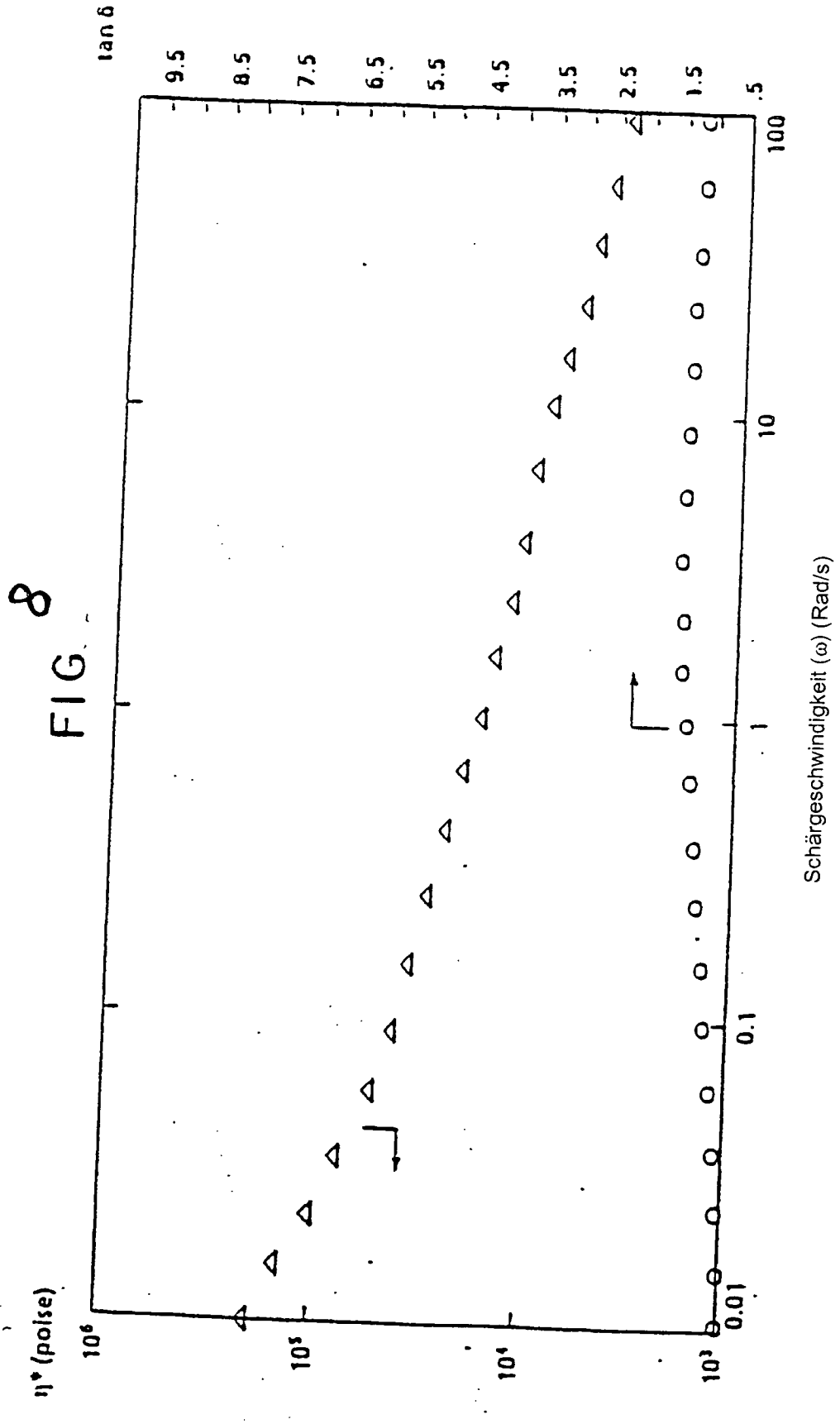

tan δ
9.5
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5
.5
100
10
1
0.1
0.01
η* (poise)
10⁶
10⁵
10⁴
10³
Schärgeschwindigkeit (ω) (Rad/s)

FIG. 9

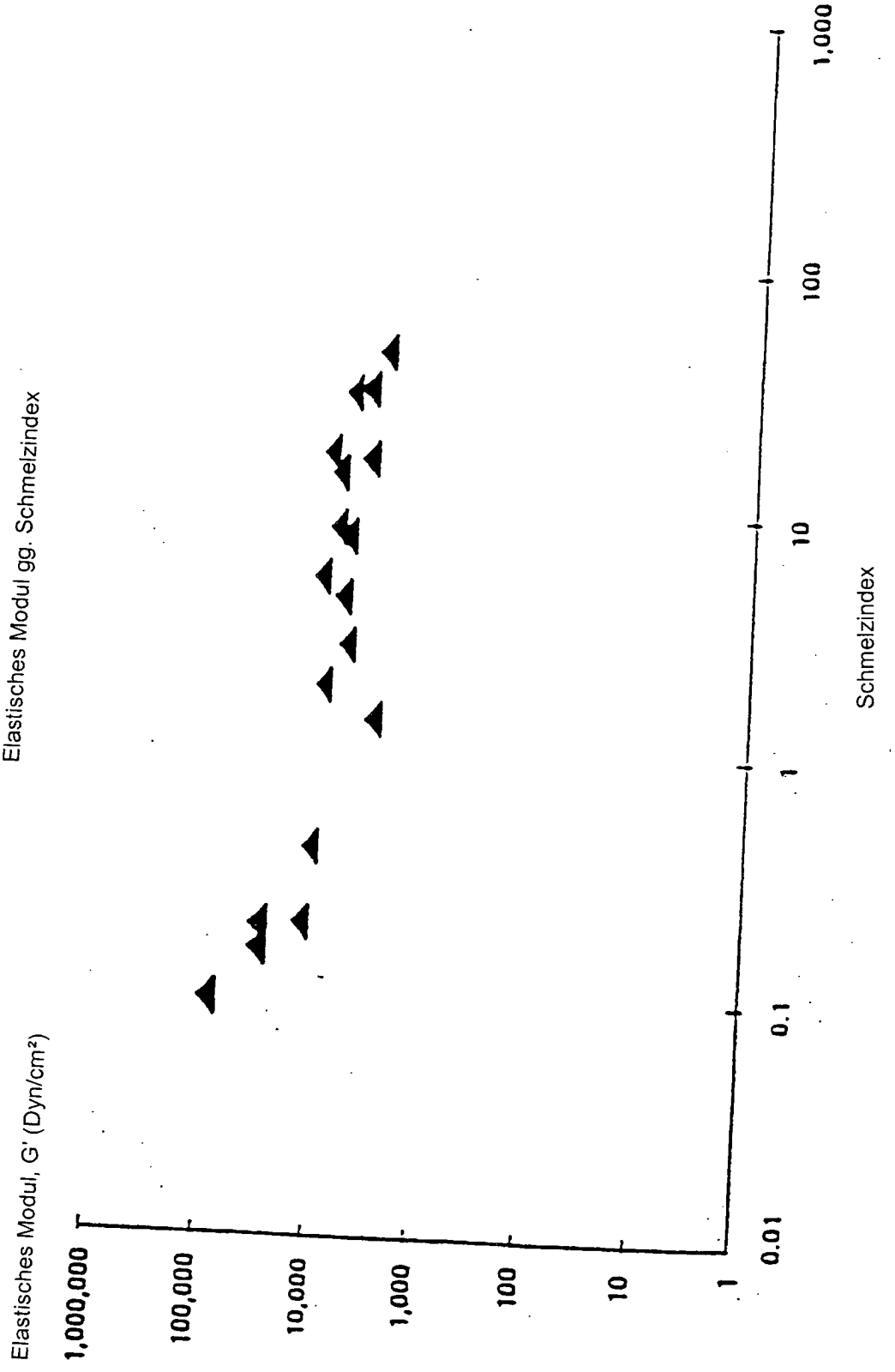
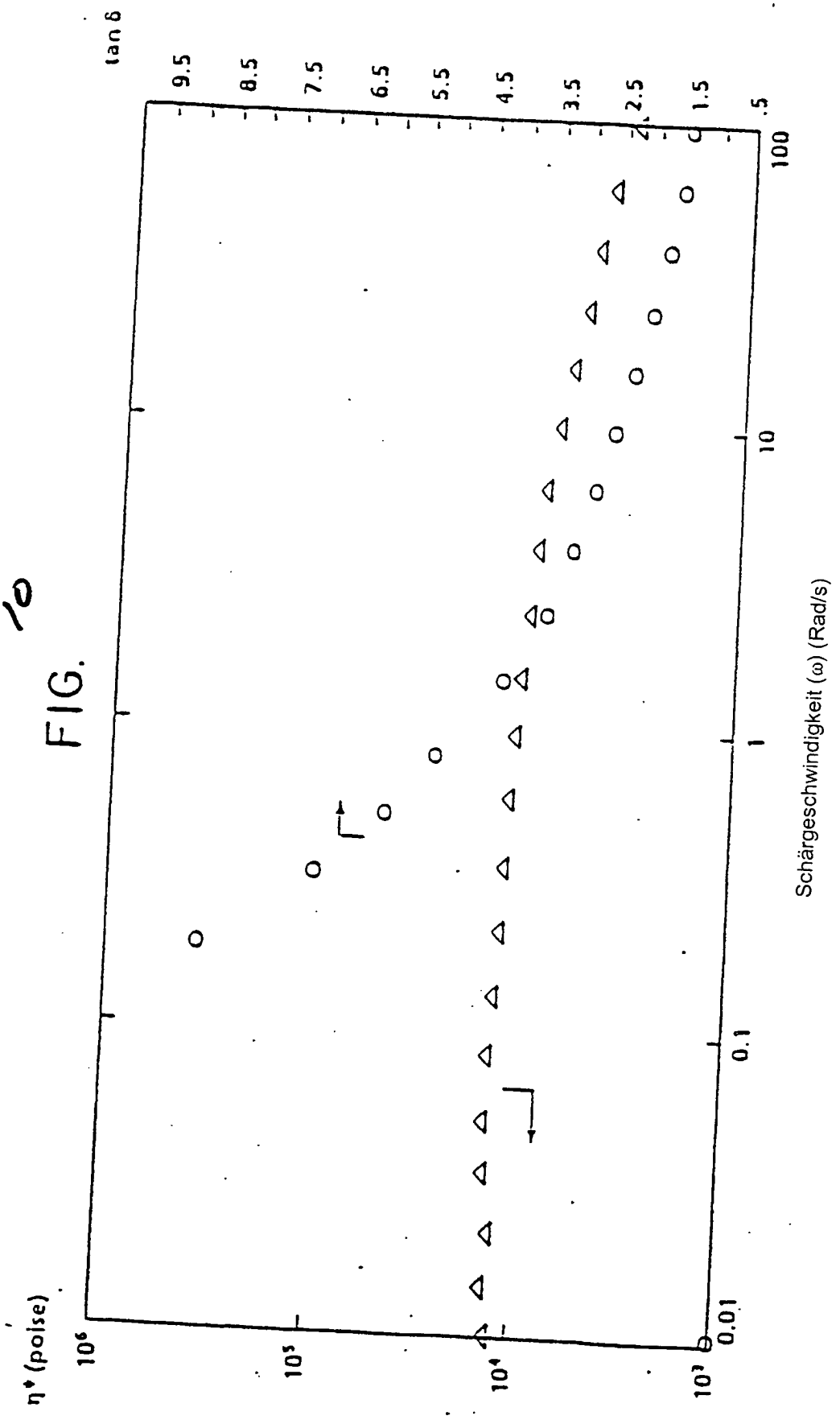

Elastisches Modul gg. Schmelzindex
Elastisches Modul, G' (Dyn/cm²)
1,000,000
100,000
10,000
1,000
100
10
1
0.01
0.1
1
10
100
1,000
Schmelzindex

FIG. 10


tan δ
9.5
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5
.5
100
10
1
0.1
0.01
Schärgeschwindigkeit (ω) (Rad/s)
η* (poise)
10⁶
10⁵
10⁴
10³