FI000105193B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 105193 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **30.06.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08F 4/642, 10/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **923698**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **18.08.1992**

(24) Alkupäiva - Löpdag **18.08.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **21.02.1993**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

20.08.1991 JP 3-208213 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Mitsubishi Chemical Corporation**, 5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo-To, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Fujita,Takashi**, c/o Mitsubishi Petrochemical Company Limited, Yokkaichi Sogo Kenkyusho, 1, Toho-Cho, Yokkaichi-Shi, Mie-Ken, JAPANI, (JP)
2 •**Sugano, Toshihiko**, c/o Mitsubishi Petrochemical Company Limited, Yokkaichi Sogo Kenkyusho, 1, Toho-Cho, Yokkaichi-Shi, Mie-Ken, JAPANI, (JP)
3 •**Uchino, Hideshi**, c/o Mitsubishi Petrochemical Company Limited, Yokkaichi Sogo Kenkyusho, 1, Toho-Cho, Yokkaichi-Shi, Mie-Ken, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Olefiinien polymeroinnissa käyttökelpoinen katalyytti
Katalysator användbar vid polymerisation av olefiner

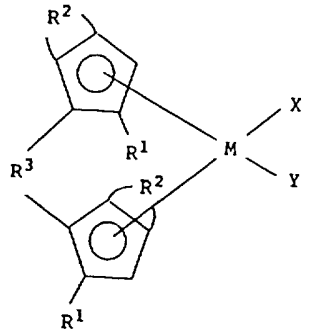
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 891310 (C07F 17/00), EP A 366290 (C08F 4/642), EP A 495099 (C08F 10/00), US A 4871705 (C08F 4/64)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee olefiinien polymeroinnissa käyttökelpoista katalyyttiä, joka sisältää seuraavat komponentit (A) ja (B):

Komponentti (A): Siirtymämetalliyhdiste, jolla on seuraava kaava (I):

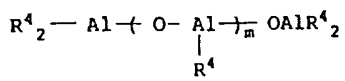


[I]

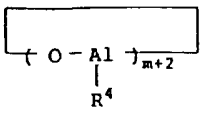
jossa M: siirtymämetalli, joka on valittu seuraavista: Ti, Zr ja Hf;

R^1: yhdenarvoinen C_{1-6}-hiilivetyradikaaliryhmä tai yhdenarvoinen piitä sisältävä C_{1-6}-hiilivetyradikaaliryhmä;

R^2: kahdenarvoinen C_{4-20}-hiilivetyradikaaliryhmä, tai kahdenarvoinen piitä sisältävä C_{4-20}-hiilivetyradikaaliryhmä;
R^3: kahdenarvoinen C_{1-30}-hiilivetyradikaaliryhmä tai kahdenarvoinen piitä tai germaniumia sisältävä kahdenarvoinen C_{1-30}-hiilivetyradikaaliryhmä; ja
X ja Y: H, halogeeni, yhdenarvoinen C_{1-20}-hiilivetyradikaaliryhmä, tai yhdenarvoinen typpeä, happea tai piitä sisältävä C_{1-20}-hiilivetyradikaaliryhmä.
Komponentti (B): Alumoksaani, jolla on seuraava kaava (II) tai (III):



[II]

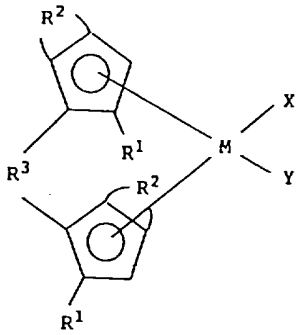


[III]

jossa m: 4-30; ja

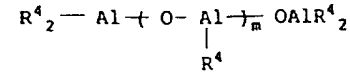
R^4: yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä.
Edellä esitetyn katalyytin avulla voidaan saada avaruudellisesti erittäin säännöllinen polyolefiini, jolla on suuri molekyylipaino.
Uppfinningen avser en katalyt användbar för polymerisering av olefiner, som innehåller följande komponenter (A) och (B):

Komponent (A): En övergångsmetallförening, som har följande formel (I):

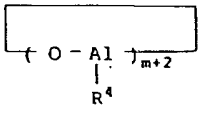


[I]

där M: en övergångsmetall vald från följande: Ti, Zr och Hf;
R^1: en envärdig C_{1-6}-hydrokarbylgrupp, eller en envärdig C_{1-6}-hydrokarbylgrupp innehållande kisel;
R^2: en tvåvärdig C_{4-20}-hydrokalbylgrupp, eller en tvåvärdig C_{4-20} hydrokarbylgrupp innehållande kisel;
R^3: en tvåvärdig C_{1-30} hydrokarbylgrupp, eller en tvåvärdig C_{1-30} hydrokarbylgrupp innehållande kisel eller germanium; och
X och Y: H, halogen, en envärdig C_{1-20} hydrokarbylgrupp, eller en envärdig C_{1-20} hydrokarbylgrupp innehållande kväve, syre eller kisel;
Komponent (B): Alumoxan, som har följande formel (II) eller (III):



[II]



[III]

där m: 4-30; och R^4: en envärdig hydrokarbylgrupp.

Med ovan presenterade katalyt kan man åstadkomma en stereoregelbunden polyolefin, som har en hög molekylvikt.

OLEFIINIEN POLYMEROINNISSA KÄYTTÖKELPOINEN KATALYYTTI

Keksinnön tausta

Keksinnön käyttöala

Tämä keksintö koskee katalyyttiä, jota käytetään avaruudellisesti säännöllisten polyolefiinien valmistuksessa. Tarkemmin tämä keksintö koskee katalyyttiä, joka on käyttökelpoinen olefiinien polymeroinnissa ja muodostuu spesifisestä metalloseeniyhdisteestä, joka on uusi asymmetrinen siirtymämetalliyhdiste, jossa on siltarakenteen bis-substituoituja syklopentadienyylisiltatyyppisiä bidentaattiligandeja, sekä alumoksaanista.

Tekniikan taso

Niin kutsuttu Kaminskyn katalyytti, joka muodostuu metalloseeniyhdisteestä ja alumoksaanista, on tunnettu hyvin homogeenisena katalyyttinä, joka on käyttökelpoinen olefiinien polymeroinnissa. Tälle katalyytille on tunnusomaista se, että sillä saadaan äärimmäisen korkea polymeroitumisaktiivisuus, ja että se voi tuottaa polymeerin, jolla on kapea molekyylipainojakautuma.

Etyleenibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi ja etyleenibis(4,5,6,7-tetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi (japanilainen patenttihakemusjulkaisu nro 130314/1986) ovat tunnettuja siirtymämetalliyhdisteinä, jotka ovat käyttökelpoisia isotaktisten polyolefiinien valmistuksessa. Ne ovat epäedullisia siinä mielessä, että niillä saadaan matalamolekyylipainoisia polyolefiineja, ja että niillä voidaan tuottaa polyolefiineja, joilla on suuri molekyylipaino, jos valmistus suoritetaan alhaisessa lämpötilassa, mutta tässä tapauksessa polymeroitumisaktiivisuus on matala.

Edelleen on tunnettua, että polymeeri, jolla on korkea molekyylipaino, voidaan valmistaa, kun käytetään hafniumyhdistettä zirkoniumin sijasta (Journal of Molecular Catalysis, 56 (1989), s. 237-247). Tämä menetelmä on kuitenkin puutteellinen siinä mielessä, että polymeroitumisaktiivisuus on alhainen.

Edelleen, dimetyylisilyylibis-substituoitu syklopentadienyylizirkoniumdikloridia ja vastaavia on kuvattu japanilaisessa pa-

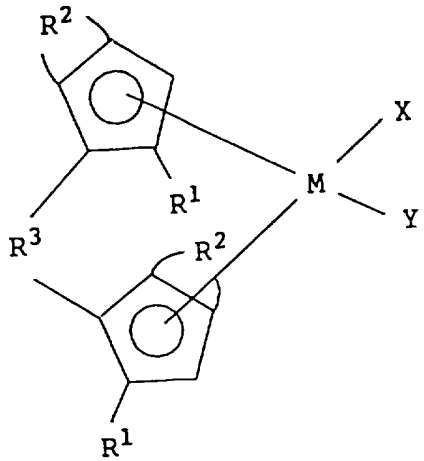
tenttihakemusjulkaisussa nro 301704/1989, Polymer Preprints, Japan, Vol. 39, nro 6, s. 1614-1616 (1990), japanilaisessa patenttihakemusjulkaisussa nro 12406/1991 ja vastaavissa. Ei kuitenkaan ole esitetty raporttia, joka koskisi katalyyttiä, joka voi saada aikaan korkean polymeroitumisaktiivisuuden ja samaan aikaan antaa polymeerin, jolla on suuri molekyylipaino.

Tämän keksinnön tarkoituksena on tarjota käyttöön polymerointimenetelmä, jolla voidaan saada propyleenipolymeeri, jolla on suuri molekyylipaino (lukukeskimääräinen molekyylipaino: 70.000 tai enemmän), jota voidaan käyttää sekä ekstruusiomuovaukseen että injektiomuovaukseen.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö on tehty tutkimustuloksen perusteella, joka saatiin haettaessa ratkaisua edelläkuvattuihin ongelmiin. Tarkemmin, tämän keksinnön mukainen olefiinien polymerointiin käyttökelpoinen katalyytti muodostuu seuraavasta komponentista (A) ja komponentista (B):

Komponentti (A): Siirtymämetalliyhdiste, jolla on seuraava kaava (I):



[I]

jossa: M on siirtymämetalli valittuna ryhmästä, johon kuuluvat titaani, zirkonium ja hafnium;

kaksi R^1-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia, ja ovat yhdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 1-6 hiiliatomia,

tai yhdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 1-6 hiiliatomia ja jotka sisältävät piitä;

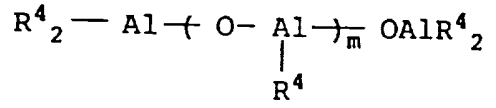
kaksi R^2-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia, ja ovat kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 4-20 hiiliatomia, tai kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, jotka sisältävät 4-20 hiiliatomia ja jotka sisältävät piitä, joka jäännös on sitoutunut viisijäsenisen syklisen ligandin kahteen vierekkäiseen hiiliatomiin;

R^3 on kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 30 hiiliatomia, tai kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 1-30 hiiliatomia ja joka sisältää piitä tai germaniumia; ja

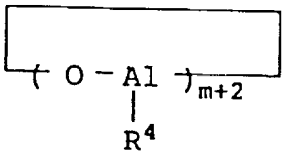
X ja Y ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni, yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia ja joka sisältää typpeä, happea tai piitä,

sillä edellytyksellä, että kaksi viisijäsenistä syklistä ligandia, joissa kummassakin on substituentit R^1 ja R^2, ovat asymmetrisiä M:n sisältävän tason suhteen, kun katsotaan niiden suhteellista sijaintia ryhmään R^3 nähden.

Komponentti (B): Alumoksaani, jolla on seuraava kaava (II) tai (III):



[II]



[III]

jossa m on luku 4-30, ja R^4 on yhden arvoinen hiilivetyradikaaliryhmä.

Käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä, voidaan val-

mistaa suurella saannolla avaruudellisesti säännöllinen polyolefiini, jolla on suuri molekyylipaino.

Johtuen tälle keksinnölle luonteenomaisista seikoista, kuten asymmetrisen metalloseeniyhdisteen käytöstä, halutut tulokset, toisin sanoen polymerointiaktiivisuuden tekeminen korkeaksi ja suurimolekyylipainoisten polymeerien valmistaminen, jotka ovat periaatteessa toistensa kanssa yhteensopimattomia seikkoja, voidaan menestyksellisesti saavuttaa samanaikaisesti. Tätä voidaan pitää odottamattomana löydöksenä.

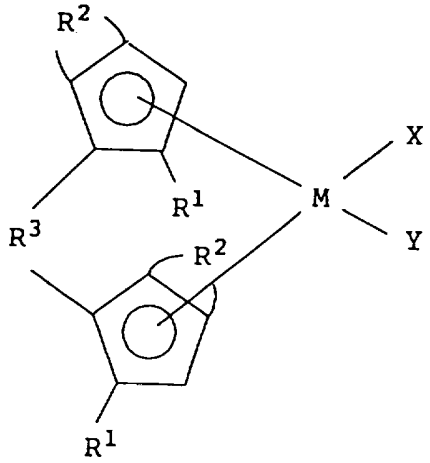
Edullisten toteutusmuotojen kuvaus

<Katalyytti>

Tämä keksintö koskee katalyyttiä, joka on käyttökelpoinen olefiinien polymeroinnissa, ja joka muodostuu komponentista (A) ja komponentista (B), jotka on esitetty jäljessä. Ilmaus "muodostuu komponentista (A) ja komponentista (B)" tarkoittaa tässä sitä, että on mahdollista käyttää kolmatta komponenttia, joka on muu kuin komponentit (A) ja (B), kunhan se ei huononna tämän keksinnön vaikutuksia.

<Komponentti (A)>

Komponentti (A), jota käytetään yhtenä tämän keksinnön katalyytin komponenttina on siirtymämetalliyhdiste, jota esittää seuraava kaava (I):



[I]

jossa M on siirtymämetalli valittuna ryhmästä, johon kuuluvat titaani, zirkonium ja hafnium;

kaksi R^1-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin on yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-6, edullisesti 1-4 hiiliatomia, tai yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-6, edullisesti 1-4 hiiliatomia ja joka sisältää piitä;

kaksi R^2-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia, ja ovat kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 4-20, edullisesti 4-8 hiiliatomia tai kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 4-20, edullisesti 4-8 hiiliatomia ja jotka sisältävät piitä, joka jäännös on sitoutunut viisijäsenisen syklisen ligandin kahteen vierekkäiseen hiiliatomiin;

R^3 on kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 30,edullisesti 2-20 hiiliatomia, tai kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 1-30, edullisesti 2-20 hiiliatomia ja joka sisältää piitä tai germaniumia; ja

X ja Y ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni, yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20, edullisesti 1-7 hiiliatomia ja joka sisältää typpeä, happea tai piitä,

Tässä keksinnössä käytettävän, kaavan (I) mukaisen metalloseeniyhdisteen merkittävä ominaisuus on se, että yhdisteeseen sisältyvät kaksi viisijäsenistä syklistä ligandia, joissa kummassakin on substituentit R^1 ja R^2, ovat asymmetrisiä M:n sisältävän tason suhteen nähtynä niiden suhteellisesti asemasta ryhmän R^3 suhteen.

Ilmaus "asymmetrinen M:n sisältävän tason suhteen nähtynä niiden suhteellisesti asemasta ryhmän R^3 suhteen" tarkoittaa sitä, että suhde kahden substituoidun viisijäsenisen renkaan välillä, jotka ovat toisiaan vastakkain M:n ollessa niiden välissä (tarkemmin: X - M - Y) ei ole ekvivalentti suhteen kanssa, joka on kohteen ja sen peilikuvan välillä.

Edelläolevassa tapauksessa asymmetriatila voidaan karkeasti jakaa kahteen tyyppiin. Toinen on sellainen, että kahden substituoidun viisijäsenisen syklisen ligandin suhde tasoon, joka sisältää M:n, X:n ja Y:n, ei ole ekvivalenttinen suhteen kanssa, joka on kohteen ja sen peilikuvan välillä R^1:n ja R^2:n suhteen. Tässä tapauksessa, vaikka R^1:t ja R^2:t, jotka sisältyvät kahteen subs-

tituoituun viisijäseniseen sykliseen ligandiin, ovat vastaavasti samat, suhde kahden substituoidun ligandin välillä ei ole ekvivalenttinen suhteeseen, joka on kohteen ja sen peilikuvan välillä.

Toinen asymmetriatyyppi on sellainen, että vaikka kahden substituoidun ligandin välinen suhde on ekvivalentti kohteen ja sen peilikuvan välisen suhteen kanssa substituenttien R^1 ja R^2 suhteeliseen sijaintiin katsoen, ainakin jompikumpi ryhmistä R^1 ja R^2 ei ole sama kahden viisijäsenisen syklisen ligandin välillä. Esimerkiksi jopa silloin, kun kahden R^1-ryhmän välinen sijaintisuhde on ekvivalenttinen suhteeseen kohteen ja sen peilikuvan välillä, suhde kahden viisijäsenisen syklisen ligandin välillä ei ole ekvivalenttinen suhteeseen kohteen ja sen peilikuvan välillä, koska ryhmien R^1 tyypit ovat erilaisia toistensa kanssa. Tässä keksinnössä asymmetriatilana viitataan vain edelliseen tilatyyppiin.

Kuten edellä kuvattiin, R^1 on yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, tai yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia ja joka sisältää piitä. Tarkemmin, R^1 on tyydyttynyt hiilivetyradikaaliryhmä, kuten alkyyli tai sykloalkyyli, tyydyttymätön hiilivetyradikaaliryhmä, kuten alkenyyli, tai hiilivetyradikaaliryhmä, joka sisältää piitä, kuten alkyylisilyyli. Spesifisiä esimerkkejä ryhmästä R^1 ovat metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, i-propyyli-, n-butyyli-, i-butyyli-, t-butyyli-, n-amyyli-, i-amyyli-, n-heksyyli-, syklopropyyli-, allyyli-, trimetyylisilyyli- ja dimetyylietyylisilyyliryhmät. Näistä ryhmistä edullisia ovat alemmat alkyyliryhmät, kuten metyyli, etyyli, n-propyyli, i-propyyli, n-butyyli, i-butyyli ja t-butyyli.

R^2 on tarkemmin tyydyttynyt hiilivetyryhmä, kuten alkyleeni tai sykloalkyleeni, tyydyttymätön hiilivetyryhmä, kuten alkadienyleeni tai aryleeni, tai hiilivetyryhmä, joka sisältää piitä, kuten alkyylisilyylialkyleeni tai alkyylisilyylialkenyleeni, joka muodostaa 4-8-jäsenisen renkaan, edullisesti 6-jäsenisen renkaan yhdessä syklopentadienyyliryhmän kanssa, johon R^2 on sitoutunut. Spesifisiä esimerkkejä R^2:sta ovat butyleeni-, metyylibutyleeni-, 2-metyylibutyleeni-, 1,2-dimetyylibutyleeni-, syk-

lopropyylibutyleeni-, 1,3-butadienyleeni-, metyyli-1,3-butadienyleeni-, fenyylibutyleeni-, fenyyli-1,3-butadienyleeni-, trimetyylisilyylibutyleeni-, timetyylisilyyli-1,3-butadienyleeni-, dimetyylietyylisilyylibutyleeni-, dimetyylietyylisilyyli-1,3-butadienyleeniryhmät. Näistä ryhmistä edullisia ovat alkyleeniryhmät, kuten butyleeni ja metyylibutyleeni, erityisesti n-butyleeniryhmä, ja alkadienyleeniryhmät, kuten 1,3-butadienyleeni ja metyyli-1,3-butadienyleeni, erityisesti 1,3-butadienyleeniryhmä.

R^3 on tarkemmin tyydyttynyt hiilivetyradikaaliryhmä, kuten alempi alkyleeni tai sykloalkyleeni, joka voi olla substituoitu hiilivetyradikaaliryhmällä, sillä edellytyksellä, että hiiliatomien kokonaislukumäärä on 1-30; tyydyttymätön hiilivetyradikaaliryhmä, kuten aryleeni; tai hiilivetyradikaaliryhmä, joka sisältää piitä tai germaniumia, kuten alempi alkyyli- tai aryylisilyleeni, tai alempi alkyyli- tai aryyligermyleeni, joka voi olla substituoitu hiilivetyradikaaliryhmällä, sillä edellytyksellä, että hiiliatomien kokonaislukumäärä on 1-30. Näistä ryhmistä edullisia ovat alempi alkyleeni, sykloalkyleeni, aryleeni ja alempi alkyylisilyleeni. Edullisemmin R^3 on metyleeni- tai etyleeniryhmä, joka voi olla substituoitu alemmalla alkyyli- tai alkyylisilyyliryhmällä, tai silyleeniryhmä, joka voi olla substituoitu alemmalla alkyyliryhmällä.

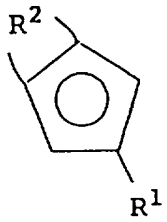
X ja Y ovat toisistaan riippumatta tarkemmin vety, halogeeni (esimerkiksi fluori, kloori, bromi ja jodi, edullisesti kloori), yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, tai yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, ja joka sisältää piitä tai germaniumia (edullisesti mikä tahansa hiilivetyradikaaliryhmistä, jotka edellä mainittiin R^1:lle, ja erityisesti metyyli). Edullisemmin X ja Y ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä tai alempi alkyyli-substituoitu silyyliryhmä.

Metalloseeniyhdiste, jota edullisesti käytetään tässä keksinnössä, on sellainen, jossa ainakin yksi ryhmistä R^1, R^2, R^3, M, X ja Y täyttää seuraavat ehdot:

R^1: alempi alkyyliryhmä;

R^2: n-butyleeniryhmä tai 1,3-butadienyleeniryhmä;
R^3: metyleeni- tai etyleeniryhmä, joka voi olla substituoitu alemmalla alkyyli- tai alemmalla alkylisilyyliryhmällä, tai silyleeniryhmä, joka voi olla substituoitu alemmalla alkyyliryhmällä;
M: zirkonium;
X ja Y: toisistaan riippumatta kloori, alempi alkyyliryhmä tai alempi alkyyli-substituoitu silyyliryhmä.

Tämän keksinnön yhdisteen (I) tyypillinen synteesireitti on seuraava. Seuraavassa kaaviossa HR^a on:



$$H_2R^a + n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow HR^aLi + n\text{-}C_4H_9$$
$$2HR^aLi + R^3Cl_2 \rightarrow R^3(HR^a)_2 + 2LiCl$$
$$R^3(HR^a)_2 + 2\cdot n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow R^3(R^aLi)_2 + 2\cdot n\text{-}C_4H_9$$
$$R^3(R^aLi)_2 + ZrCl_4 \rightarrow R^3(R^a)_2ZrCl_2 + 2LiCl$$

Ei-rajoittavia esimerkkejä yllä kuvatuista siirtymämetalleista ovat seuraavat. On huomattava, että vaikka jäljessä luetellut yhdisteet on kuvattu yksinkertaisesti niiden kemiallisilla nimillä, ne ovat luonnollisesti avaruusrakenteeltaan asymmetrisiä kuten edellä kuvattiin.

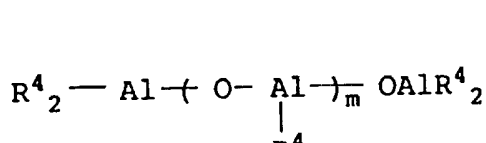
(1) etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(2) 1,1,2,2-tetrafenyylietyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(3) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(4) difenyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(5) dimetyyligermyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi

(6) etyleenibis-(2-metyylitetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(7) 1,1,2,2-tetrafenyylietyleenibis-(2-meyylitetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(8) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyliterahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(9) difenyylisilyleenibis-(2-metyyliterahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(10) dimetyyligermyleenibis-(2-metyylitetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(11) etyleenibis-(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(12) 1,1,2,2-tetrafenyylietyleenibis-(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(13) dimetyylisilyleenibis-(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(14) difenyylisilyleenibis-(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(15) etyleenibis-(2-etyylitetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(16) etyleenibis-(2-n-propyyli-indenyyli)titaanidikloridi
(17) etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdimetyyli
(18) 1,1,2,2-tetrafenyylietyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdimetyyli
(19) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)titaanidimetyyli
(20) etyleeni(2-metyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi
(21) etyleeni(2-metyylitetrahydroindenyyli)(2-etyylitetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi
(22) etyleenibis-(2-trimetyylisilyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(23) dimetyylisilyleenibis-(2-sykloropyylitetrahydroindenyyli)-hafniumdikloridi
(24) etyleenibis-(2-metyyli-4-metyyli-indenyyli)hafniumdikloridi
(25) etyleenibis-(2-metyyli-5-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(26) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniummetyyli(metyylifenyyliamiini)
(27) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumbutoksikloridi
(28) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumbis-(trimetyylisilyyli)

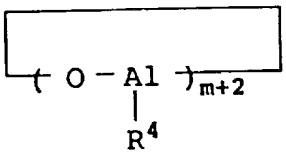
(29) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumtrimetyylisilyylikloridi
(30) dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumbis-(trimetyylisilyyli)metyylikloridi
(31) etyleenibis-(2,6-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(32) etyleenibis-(2,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(33) dimetyylisilyleenibis-(2,4-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(34) dimetyylisilyleenibis-(2,5-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(35) dimetyylisilyleenibis-(2,6-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(36) dimetyylisilyleenibis-(2,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(37) dimetyylisilyleenibis-(2,4,7-trimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi
(38) dimetyylisilyleenibis-(2,4,7-trimetyyli-4,5,6,7-tetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridi

<Komponentti (B)>

Tässä keksinnössä käytettävä toinen komponentti (komponentti (B)) on alumoksaani, jota esittää seuraava kaava (II) tai (III):



[II]



[III]

jossa m on luku 4-30, edullisesti 10-25, ja R^4 on hiilivetyradikaaliryhmä, edullisesti hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-10 hiiliatomia, edullisemmin 1-4 hiiliatomia.

Edelläoleva komponentti (B) on tuote, joka saadaan yhdestä trialkyylialumiinityypistä tai reaktiolla kahden ja useamman trialkyylialumiinityypin ja veden välillä. Spesifisiä esimerkkejä komponentista (B) ovat (a) metyylialumoksaani, etyylialumoksaa-

ni, propyylialumoksaani, butyylialumoksaani ja isobutyylialumoksaani, jotka saadaan yhdestä trialkyylialumiinityypistä; ja (b) metyylietyylialumoksaani, metyylibutyylialumoksaani ja metyyli-isobutyylialumoksaani, jotka voidaan saada reaktiolla kahden trialkyylialumiinityypin ja veden välillä. Näistä yhdisteistä metyylialumoksaani ja metyyli-isobutyylialumoksaani ovat erityisen edullisia.

On myös mahdollista käyttää useampia alumoksaaneja, jotka on valittu jommastakummasta ylläolevasta ryhmästä tai molemmista ryhmistä. Lisäksi ylläolevia alumoksaaneja voidaan käytää yhdessä jonkun muun alkyylialumiiniyhdisteen, kuten trimetyylialumiini-, trietyylialumiini-, tri-isobutyylialumiini- tai dimetyylialumiinikloridin kanssa.

Edelläolevat alumoksaanit voidaan valmistaa erilaisilla tunnetuilla menetelmillä. Erityisesti voidaan mainita seuraavat menetelmät:

(a) menetelmä, jossa trialkyylialumiinin annetaan suoraan reagoida veden kanssa käyttäen sopivaa orgaanista liuotinta, kuten tolueenia, bentseeniä tai eetteriä;

(b) menetelmä, jossa trialkyylialumiinin annetaan reagoida suolahydraatin kanssa, joka sisältää kidevettä, kuten kuparisulfaatin tai alumiinisulfaatin hydraatti;

(c) menetelmä, jossa trialkyylialumiinin annetaan reagoida vedellä kyllästetyn silikageelin tai vastaavan kanssa;

(d) menetelmä, jossa trimetyylialumiini ja tri-isobutyylialumiini sekoitetaan, ja seoksen annetaan suoraan reagoida veden kanssa käyttäen sopivaa orgaanista liuotinta, kuten tolueenia, bentseeniä tai eetteriä;

(e) menetelmä, jossa trimetyylialumiini ja tri-isobutyylialumiini sekoitetaan keskenään, ja seoksen annetaan reagoida kuumentaen suolahydraatin kanssa, joka sisältää kidevettä, kuten kuparisulfaatin tai alumiinisulfaatin hydraatti;

(f) menetelmä, jossa silikageeli tai vastaava, joka on kylläs-tetty etukäteen vedellä, käsitellään tri-isobutyylialumiinilla ja käsitellään sitten edelleen trimetyylialumiinilla;

(g) menetelmä, jossa metyylialumoksaani ja isobutyylialumoksaani syntetisoidaan erikseen tunnetuilla menetelmillä, sekoitetaan ennaltamäärättyinä määrinä, ja annetaan reagoida toistensa kanssa kuumentaen; ja

(h) menetelmä, jossa kidevettä sisältävä suola, kuten $CuSO_4.5H_2O$ lisätään aromaattiseen hiilivetyliuottimeen, kuten bentseeniin tai tolueeniin, ja annetaan reagoida trimetyylialumiinin kanssa suunnilleen -40 - 40°C:n lämpötilassa. Tässä menetelmässä käytetty veden määrä on yleensä 0,5-1,5, ilmaistuna moolisuhteena trimetyylialumiiniin. Näin saatu metyylialumoksaani on lineaarinen tai syklinen organoalumiinipolymeeri.

<Katalyytin valmistus>

Tämän keksinnön mukainen katalyytti voidaan valmistaa saattamalla edellä kuvattu komponentti (A) ja komponentti (B) kosketuksiin toistensa kanssa joko polymeroitavan monomeerin läsnäollessa tai ilman sitä, autoklaavin sisällä tai ulkopuolella.

Mitään erityistä rajoitusta ei kohdistu komponenttien (A) ja (B) määriin käytettäessä tässä keksinnössä. Esimerkiksi liuotinpolymeroinnin tapauksessa edullinen käytettävä komponentin (A) määräalue on välillä 10^{-7} - 10^2 mmol/litra laskettuna siirtymämetalliatomin perusteella. On edullista että moolisuhde Al/siirtymämetalli on 100 tai enemmän, edullisemmin 500 tai enemmän, korkeintaan 100.000, edullisimmin 1000 tai enemmän, korkeintaan 50.000.

Kuten edellä mainittiin, tämän keksinnön katalyytti voi sisältää muitakin komponentteja komponenttien (A) ja (B) lisäksi. Esimerkkejä kolmannesta komponentista (valinnainen komponentti), jota voidaan lisätä komponentteihin (A) ja (B), ovat yhdisteet, jotka sisältävät aktiivista vetyä, kuten H_2O, metanoli, etanoli ja butanoli, elektroninluovuttajatyyppiset yhdisteet, kuten eetteri, esteri ja amiini, ja yhdisteet, jotka sisältävät alkoksyy-

lin, kuten fenyyliboraatti, dimetyylimetoksialumiini, fenyylifosfaatti, tetraetoksisilaani ja difenyylidimetoksisilaani.

Kun olefiinin polymeroinnissa käytetään edelläolevaa katalyyttijärjestelmää, komponentit (A) ja (B) voidaan lisätä reaktioastiaan joko erikseen tai kun ne ensin on saatettu kosketuksiin toistensa kanssa.

<Katalyytin käyttö/olefiinin polymerointi>

Tämän keksinnön katalyytti sopii liuotinta käyttävän lietepolymeroinnin lisäksi myös polymerointeihin, joissa ei käytetä olennaisesti mitään liuotinta, kuten nestefaasi-ei liuotin-polymerointi, kaasufaasipolymerointi ja liuotinpolymerointi. Lisäksi keksinnön katalyyttiä voidaan myös käyttää jatkuvaan polymerointiin ja eräpolymerointiin.

Lietepolymeroinnin tapauksessa käytetään liuottimena tyydyttyneitä alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä, kuten heksaani, heptaani, pentaani, sykloheksaani, bentseeni ja tolueeni joko yksinään tai kahden tai useamman yhdistelmänä.

Polymerointilämpötilan summittainen alue on -78 - 200°C, edullisesti -20 - 100°C. Mitään rajoituksia ei reaktiojärjestelmän olefiinin paineelle ole. Edullinen painealue on kuitenkin ilmakehän paineesta arvoon 50 kg/cm^{2}G.

Lopullisesti saatavan polymeerin molekyylipainoa voidaan säädellä millä tahansa tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi valitsemalla sopivasti lämpötila tai paine, jota polymeroinnissa käytetään, tai lisäämällä vetyä.

Olefiineja, joita voidaan polymeroida tämän keksinnön katalyytillä, toisin sanoen olefiineja, joita käytetään polymerointireaktioon tämän keksinnön menetelmällä, ovat α-olefiinit, joissa on 2-20, edullisesti 2-10 hiiliatomia. Spesifisiä esimerkkejä näistä α-olefiineista ovat propyleeni, 1-buteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 1-dekeeni, 1-dodekeeni, 1-tetradekeeni, 1-heksadekeeni, 1-oktadekeeni ja 1-eikoseeni. Näistä α-olefiineista propyleeni on erityisen edullinen. Seosta kahdes-

ta tai useammasta α-olefiinista voidaan myös käyttää polymerointiin.

Käyttämällä tämän keksinnön katalyyttiä voidaan edelläolevat α-olefiinit myös kopolymeroida etyleenin kanssa. Lisäksi keksinnön katalyytti on myös käyttökelpoinen kopolymeroitaessa edelläolevia α-olefiineja ja muita monomeereja, jotka voidaan kopolymeroida α-olefiinien kanssa, esimerkiksi konjugoidut ja ei-konjugoidut dieenit, kuten butadieeni, 1,4-heksadieeni, 1,8-nonadieeni ja 1,9-dekadieeni, sekä sykliset olefiinit, kuten syklopropeeni, syklobuteeni, syklohekseeni, norborneeni ja disyklopentadieeni.

Tätä keksintöä kuvataan nyt tarkemmin viittaamalla esimerkkeihin. Seuraavia esimerkkejä ei kuitenkaan tule pitää rajoittavina tälle keksinnölle.

Esimerkki 1
[Etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridin synteesi]

Kaikki seuraavat reaktiot suoritettiin inerttikaasuilmakehässä. Reaktioihin käytettiin edeltäkäsin kuivattuja liuottimia.

500 ml:n lasisessa reaktioastiassa liuotettiin 4,3 g (33 mmol) 2-metyyli-indeeniä 80 ml:aan tetrahydrofuraania. 21 ml 1,6 M n-butyylilitiumin heksaaniliuosta lisättiin hitaasti pisaroittain reaktioastiaan samalla jäähdyttäen. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä yksi tunti, ja jäähdytettiin sitten jälleen. Tähän seokseen lisättiin hitaasti pisaroittain 3,1 g 1,2-dibromietaania, ja saatua seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 12 tuntia. Seokseen lisättiin 50 ml vettä, ja orgaaninen faasi erotettiin. Kuivauksen jälkeen orgaaninen faasi pestiin useita kertoja heptaanilla, ja kuivattiin, jolloin saatiin 2,9 g bis-(2-metyyli-indenyyli)etaania.

2,1 g (7,3 mmol) bis-(2-metyyli-indenyyli)etaania liuotettiin 70 ml:aan tetrahydrofuraania. Tähän liuokseen lisättiin hitaasti pisaroittain ja samalla jäähdyttäen 9,2 ml n-butyylilitiumin 1,6M heksaaniliuosta. Kun seosta oli sekoitettu huoneenlämmössä 3 tuntia, se lisättiin hitaasti pisaroittain liuokseen, jossa

oli 1,6 g (7,0 mmol) zirkoniumtetrakloridia ja 60 ml tetrahydrofuraania. Kun seosta oli sekoitettu 5 tuntia, siihen puhallettiin vetykloridikaasua, ja seos kuivattiin sen jälkeen. Sitten seokseen lisättiin tolueenia ja liukenevat aineet erotettiin ja kiteytettiin matalassa lämpötilassa, jolloin saatiin 0,95 g keltaista jauhetta.

^{1}H-NMR:llä tutkittuna osoittautui näin saatu yhdiste olevan etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniudimkloridia, ja vahvistettiin myös, että yhdisteessä olevat kaksi 2-metyyli-indenyyliryhmää olivat asymmetrisiä, toisin sanoen, kahden ryhmän välinen suhde zirkoniumatomin sisältävän tason suhteen ei ollut sama kuin kohteen ja peilikuvan välinen suhde.

[Alumoksaanin synteesi]

50 g $CuSO_4$ $5H_2O$:ta lisättiin, 5 g kerrallaan 5 minuutin välein, 565 ml:aan tolueeniliuosta, jossa oli 48,2 g trimetyylialumiinia, reaktioastiassa 0°C:een lämpötilassa sekoittaen. Kun lisäys oli suoritettu, seoksen lämpötila nostettiin asteittain 25°C:een ja reaktion annettiin tapahtua tässä lämpötilassa 2 tuntia. Reaktioseoksen lämpötila nostettiin sitten 35°C:een, ja reaktion annettiin jatkua tässä lämpötilassa 2 päivää. Kuparisulfaatista jäljelle jäänyt kiinteä aine suodatettiin pois, jolloin saatiin alumoksaania sisältävä tolueeniliuos. Saadun metyylialumoksaanin tiheyden havaittiin olevan 27,3 mg/ml (2,7 p/t-%).

[Polymerointi]

1,5 litran sekoitettava autoklaavi puhdistettiin kauttaaltaan propyleenillä. 500 ml tolueenia, josta oli huolellisesti poistettu kosteus ja kaasut liuenneen hapen poistamiseksi, vietiin autoklaaviin. Tolueeniin lisättiin 10 mmol (Al-atomeina laskettuna) edellä saatua metyylialumoksaania ja 1,0 µmol edellä valmistettua etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridia. Sen jälkeen propyleeniä johdettiin seokseen ja polymeroitiin lämpötilassa 20°C 15 minuuttia. Propyleeniä johdettiin edelleen järjestelmään, ja polymerointia jatkettiin 2 tuntia 40°C:een lämpötilassa sisäisen paineen ollessa 7 kg/cm^{2}G. Kun reaktio oli tapahtunut, saatu polymeeriliete kerättiin suodattamalla ja kui-

vattiin, jolloin saatiin 56,2 g polymeeriä. Katalyyttiaktiivisuus oli 308 kg/polymeeriä/g·Zr·h.

Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 9,60 x 10^4, molekyylipainon jakautumaindeksi "Q-arvo (= Mp/Mn)" oli 2,02, ja polymeerin sulamislämpötila (DSC-käyrän huippulämpötila) oli noin 134,3°C.

Vertailuesimerkki 1

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin paitsi, että etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi, jota esimerkissä 1 käytettiin, korvattiin etyleenibis(indenyyli)zirkoniumdikloridilla, jolloin saatiin 80,9 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 445 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 2,13 x 10^4, molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 2,04, ja polymeerin sulamispiste oli noin 135,2°C.

Polymeeriin ei voinut käyttää ekstruusio- eikä injektiomuovausta.

Vertailuesimerkki 2

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin paitsi, että etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi, jota esimerkissä 1 käytettiin, korvattiin etyleenibis(indenyyli)hafniumdikloridilla, jolloin saatiin 12,1 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 33,6 kg polymeeriä/g·Hf·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 1,20 x 10^5, molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 2,63, ja polymeerin sulamispiste oli noin 134,8°C.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin, paitsi että 5 ml 1-hekseeniä lisättiin ennen etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridin lisäämistä, jolloin saatiin 51,2 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 281 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 7,89 x 10^4, molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 1,90, polymeerin hekseenipitoisuus oli 0,59 mooli-%, ja polymeerin sulamispiste oli noin 131,4°C.

Esimerkki 3
[Dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridin synteesi]

500 ml:n lasisessa reaktioastiassa liuotettiin 4,3 g (33 mmol) 2-metyyli-indeeniä 80 ml:aan tetrahydrofuraania. Reaktioastiaan lisättiin hitaasti pisaroittain samalla jäähdyttäen 21 ml n-butyylilitiumin 1,6M heksaaniliuosta. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä yksi tunti ja jäähdytettiin. Tähän seokseen lisättiin hitaasti pisaroittain 2,1 g dimetyylidikloorisilaania, ja saatua seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 12 tuntia. Seokseen lisättiin 50 ml vettä, ja orgaaninen faasi erotettiin ja kuivattiin, jolloin saatiin 3,5 g dimetyylibis-(2-metyyli-indenyyli)silaania.

3,5 g edellä saatua dimetyylibis-(2-metyyli-indenyyli)silaania liuotettiin 70 ml:aan tetrahydrofuraania. Tähän liuokseen lisättiin hitaasti pisaroittain samalla jäähdyttäen 13,9 ml n-butyylilitiumin 1,6M heksaaniliuosta. Kun seosta oli sekoitettu huoneenlämmössä 3 tuntia, se hitaasti pisaroittain lisättiin liuokseen, jossa oli 2,6 g (11 mmol) zirkoniumtetrakloridia ja 60 ml tetrahydrofuraania. Kun seosta oli sekoitettu 5 tuntia, siihen puhallettiin vetykloridikaasua, ja seos kuivattiin. Sen jälkeen seokseen lisättiin metyleenikloridia ja liukoiset aineet erotettiin ja kiteytettiin matalassa lämpötilassa, jolloin saatiin 0,45 g oranssia jauhetta.

Näin saadun yhdisteen osoitettiin ^{1}H-NMR:n avulla olevan dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridia, ja vahvistettiin myös, että kaksi 2-metyyli-indenyyliryhmää yhdisteessä olivat asymmetrisiä.

[Alumoksaanin synteesi]

1000 ml:n pulloon, joka oli varustettu sekoittajalla ja palautusjäähdyttäjällä ja tarkoin huuhdeltu typellä, lisättiin 100 ml tolueenia, josta oli huolellisesti poistettu kosteus ja kaasut liuenneen hapen poistamiseksi. Sen jälkeen toiseen kahdesta tiputussuppilosta vietiin liuos, jossa oli 0,72 g (10 mmol) trimetyylialumiinia ja 1,96 g (10 mmol) tri-isobutyylialumiinia 50

ml:ssa tolueenia, ja toiseen tiputussuppiloon vietiin vedellä kyllästettyä tolueenia. Samalla kun reaktiojärjestelmän lämpötila pidettiin 30°C:ssa, alumiiniseosliuos ja vedellä kyllästetty tolueeni syötettiin sekaan tiputtamalla ekvimolaariset määrät Al:a ja H_2O:ta reaktiojärjestelmään 3 tunnin kuluessa. Kun lisäys oli suoritettu, seoksen lämpötila nostettiin 50°C:een, ja reaktion annettiin tapahtua tässä lämpötilassa kaksi tuntia. Kun reaktio oli tapahtunut, liuotin haihdutettiin alipaineessa, jolloin saatiin 1,9 g valkoista ainetta. Näin saatu valkoinen aine liuotettiin tolueeniin ja sille suoritettiin ^{13}C-NMR. Tuloksena tästä todettiin, että suhde (metyyliryhmä):(isobutyyliryhmä) oli 1,16:1. Lisäksi ^{27}Al-NMR:llä havaittiin spektri, jossa huipun puolen taajuusalueen leveys oli 6196 Hz ja kemiallinen siirtymä 179 ppm.

[Polymerointi]

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin paitsi, että etyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi, jota esimerkissä 1 käytettiin, korvattiin edellä saadulla dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridilla, ja esimerkissä 1 käytetty metyylialumoksaani korvattiin edellä syntetisoidulla metyyli-isobutyylialumoksaanilla, jolloin propyleeni polymeroitiin.

Tulokseksi saatiin 95,4 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 524 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 19,0 x 10^4; molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 2,04, ja polymeerin sulamispiste oli 149,4°C.

Esimerkki 4

Esimerkin 3 menetelmä toistettiin, paitsi että polymerointi suoritettiin 70°C:een lämpötilassa, jolloin saatiin 113,4 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 621 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 7,50 x 10^4; molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 1,98; ja polymeerin sulamispiste oli 139,2°C.

Vertailuesimerkki 3

Esimerkin 3 menetelmä toistettiin, paitsi että esimerkissä 3 käytetty dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi korvattiin dimetyylisilyleenibis(indenyyli)zirkoniumdikloridilla, jolloin saatiin 113 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 618 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 4,06 x 10^4; molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 2,06; ja polymeerin sulamispiste oli 142,3°C.

Vertailuesimerkki 4

Esimerkin 3 menetelmä toistettiin, paitsi että esimerkissä 3 käytetty dimetyylisilyleenibis-(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi korvattiin dimetyylisilyleeni(2,4-dimetyylisyklopentadienyyli)(3',5'-dimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridilla, joka on sama yhdiste, jota käytettiin esimerkissä 2 japanilaisessa patenttijulkaisussa nro 12406/1991, jolloin propyleeni polymeroitiin. Tulokseksi saatiin 108 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 593 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 4,29 x 10^4.

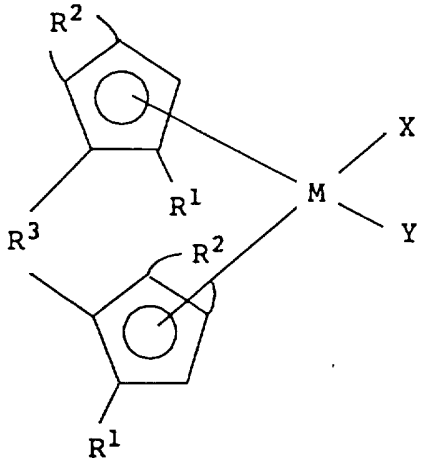
Esimerkki 5

Esimerkin 3 menetelmä toistettiin, paitsi että esimerkissä 3 käytetty metyyli-isobutyylialumoksaani korvattiin esimerkissä 1 syntetisoidulla metyylialumoksaanilla, jolloin propyleeni polymeroitiin. Tulokseksi saatiin 45,1 g polymeeriä. Katalyyttinen aktiivisuus oli 248 kg polymeeriä/g·Zr·h. Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 14,3 x 10^4, ja molekyylipainon jakautumaindeksi (Q-arvo) oli 2,11.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Olefiinien polymeroinnissa käyttökelpoinen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se koostuu seuraavasta komponentista (A) ja komponentista (B):

Komponentti (A): Siirtymämetalliyhdiste, jolla on seuraava kaava (I):



[I]

jossa: M on siirtymämetalli valittuna ryhmästä, johon kuuluvat titaani, zirkonium ja hafnium;

kaksi R^1-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia, ja ovat yhdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 1-6 hiiliatomia, tai yhdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 1-6 hiiliatomia ja jotka sisältävät piitä;

kaksi R^2-ryhmää voivat olla samoja tai erilaisia, ja ovat kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 4-20 hiiliatomia, tai kahdenarvoisia hiilivetyradikaaliryhmiä, joissa on 4-20 hiiliatomia ja jotka sisältävät piitä, joka jäännös on sitoutunut viisijäsenisen syklisen ligandin kahteen vierekkäiseen hiiliatomiin;

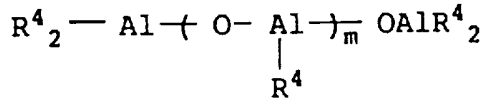
R^3 on kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 1-30 hiiliatomia, tai kahdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on kaikkiaan 1-30 hiiliatomia ja joka sisältää piitä tai germaniumia; ja

X ja Y ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni, yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, tai yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia ja joka sisältää typpeä, happea tai piitä,

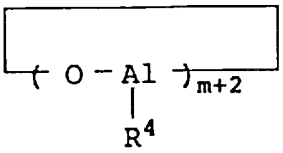
sillä edellytyksellä, että kaksi viisijäsenistä syklistä ligan-

dia, joissa kummassakin on substituentit R^1 ja R^2, ovat asymmetrisiä M:n sisältävän tason suhteen, kun katsotaan niiden suhteellisesta sijainnista ryhmään R^3 nähden.

Komponentti (B): Alumoksaani, jolla on seuraava kaava (II) tai (III):



[II]



[III]

jossa m on luku 4-30, ja R^4 on yhdenarvoinen hiilivetyradikaaliryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että M kaavassa (I) on zirkonium.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että substituentti R^1 kaavassa (I) on alempi alkyyliryhmä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että substituentti R^2 kaavassa (I) on valittu ryhmästä, johon kuuluvat n-butyleeniryhmä ja 1,3-butadienyleeniryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että substituentti R^1 kaavassa (I) on alempi alkyyliryhmä, ja substituentti R^2 kaavassa (I) on valittu ryhmästä, johon kuuluvat n-butyleeniryhmä ja 1,3-butadienyleeniryhmä.

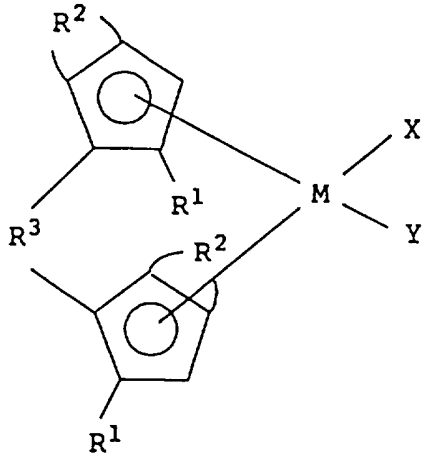
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että M kaavassa (I) on zirkonium, substituentti R^1 kaavassa (I) on alempi alkyyliryhmä ja substituentti R^2 kaavassa (I) on valittu ryhmästä, johon kuuluvat n-butyleeniryhmä ja 1,3-butadienyleeniryhmä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että komponentti (B) on valittu ryhmästä, johon kuuluvat metyylialumoksaani ja metyyli-isobutyylialumoksaani.

PATENTKRAV

1. Katalyt användbar för polymerisering av olefiner, k ä n n e t e c k n a d av att den består av följande komponent (A) och komponent (B):

Komponent (A): En övergångsmetallförening, som har följande formel (I):



[I]

där: M är en övergångsmetall vald från gruppen, som innefattar titan, zirkonium och hafnium;

två R^1-grupper kan vara samma eller olika, och är envärdiga hydrokarbylgrupper, som har 1-6 kolatomer, eller envärdiga hydrokarbylgrupper, som har 1-6 kolatomer och som innehåller kisel;

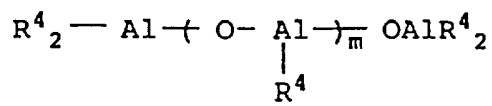
två R^2-grupper kan vara samma eller olika, och är tvåvärdiga hydrokarbylgrupper, som har 4-20 kolatomer, eller tvåvärdiga hydrokarbylgrupper, som har 4-20 kolatomer och som innehåller kisel, vilken återstod är bunden till två närstående kolatomer av en cyklisk ligand med fem membrer;

R^3 är en tvåvärdig hydrokarbylgrupp, som har sammanlagt 1-30 kolatomer, eller en tvåvärdig hydrokarbylgrupp, som har sammanlagt 1-30 kolatomer och som innehåller kisel eller germanium; och

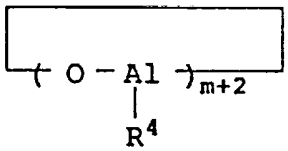
X och Y är oberoende av varandra väte, halogen, en envärdig hydrokarbylgrupp, som har 1-20 kolatomer, eller en envärdig hydrokarbylgrupp, som har 1-20 kolatomer och som innehåller kväve, syre eller kisel,

förutsatt att två cykliska ligander med fem membrer, som båda två har substituenter R^1 och R^2, är asymmetriska i förhållande till nivån som innehåller M, betraktat från deras relativa position till grupp R^3.

Komponent (B): Alumoxan, som har följande formel (II) eller (III):



[II]



[III]

där m är ett nummer mellan 4 och 30, och R^4 är en envärdig hydrokarbylgrupp.

2. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att M i formel (I) är zirkonium.

3. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att substituent R^1 i formel (I) är en lägre alkylgrupp.

4. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att substituent R^2 i formel (I) har valts från gruppen, som innefattar en n-butylengrupp och en 1,3-butadienylengrupp.

5. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att substituent R^1 i formel (I) är en lägre alkylgrupp, och substituent R^2 i formel (I) har valts från gruppen, som innefattar en n-butylengrupp och en 1,3-butadienylengrupp.

6. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att M i formel (I) är zirkonium, substituent R^1 i formel (I) är en lägre alkylgrupp och substituent R^2 i formel (I) har valts från gruppen som innefattar en n-butylengrupp och en 1,3-butadienylengrupp.

7. Katalyt enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att komponent (B) har valts från gruppen, som innefattar metylalumoxan och metylisobutylalumoxan.