

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 934167 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **934167**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.09.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.09.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.03.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

24.09.1992 IT 92002180 P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Montell technology Company bv, Hoeksteen 66, 2132 MS Hoofddorp, ALANKOMAA, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Resconi, Luigi, Ferrara, ITALIA, (IT)

2 • Dall'Occo, Tiziano, Ferrara, ITALIA, (IT)

3 • Piemontesi, Fabrizio, Borgosesia (VC), ITALIA, (IT)

4 • Guglielmi, Floriano, Ferrara, ITALIA, (IT)

5 • Albizzati, Enrico, Arona (NO), ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Etyleenin kopolymeerejä olefiinisten monomeerien kanssa, menetelmä niiden valmistamiseksi ja katalysaattori

Kopolymerer av etylen med olefiniska monomerer, förfarande för framställning av dessa och katalysator

Etyleenin kopolymeerejä olefiinisten monomeerien kanssa, menetelmä niiden valmistamiseksi ja katalysaattori

5 Esillä oleva keksintö koskee eteenikopolymeerejä, joille on tunnusomaista komonomeerien äärimmäisen hajautunut jakautuminen, menetelmää mainittujen eteenikopolymerien valmistamiseksi ja mainituissa menetelmässä käytettyä katalyyttijärjestelmää.

10 On tunnettua, että polyeteeniä voidaan modifioida polymerointireaktion aikana siten, että lisätään pieniä määriä alfa-olefiineja, yleensä 1-buteenia, 1-hekseeniä tai 1-okteenia. Saadaan LLDPE-kopolymeereja (lineaarinen pientiheysinen polyeteeni), jotka ovat haarautuneita pääketjussa alfa-olefiinikomoneereista johtuen.

15 Sisällytetyn alfa-olefiinin prosentuaalinen määrä vaikuttaa kiteisyysasteeseen ja siten kopolymerin tiheyteen. Tyypillisesti LLDPE-polyeteenin tiheys on luokkaa $0,915 - 0,940 \text{ g/cm}^3$, ja tiheyden ollessa $0,915 \text{ g/cm}^3$ alfa-olefiinin pitoisuus on suurempi kuin 5 mooli-%.

20 Kopolymerin ominaisuudet riippuvat sisällytetyn alfa-olefiinikomoneerin tyypin ja määrän lisäksi myös haarautumisen jakautumisesta polymeeriketjuissa. Erityisesti erittäin homogeenisesti jakautunut haarautuminen vaikuttaa positiivisesti kopolymeereistä saatujen kalvojen ominaisuuksiin.

25 LLDPE-kopolymeereille, jotka on valmistettu tavantomaisilla Ziegler-Natta-katalyyteillä, on tunnusomaista huonosti hajautunut koostumus, ja erityisesti kun läsnä on peräkkäisiä yksiköjä komoneereja polymeeriketjussa. Siksi jotta saadaan kopolymeereja, joilla on tarpeeksi
30 pieni tiheys ja kiteisyys, on välttämätöntä käyttää suuria määriä alfa-olefiinikomoneeria.

35 Metalloseeniyhdisteisiin pohjautuvien homogeenisten katalyyttien käyttö on mahdollistanut sen, että saadaan LLDPE-kopolymeerejä, joilla on parantunut koostumuksen

hajautuneisuus. Näillä kopolymeereilla esiintyy ominaisuuksia, jotka on paremmat kuin perinteisten kopolymeerien ominaisuudet, kemiallisen koostumuksen ollessa sama.

5 EP-patenttihakemuksessa 452 920 kuvataan esimerkiksi eteenin ja alfa-olefiinin muodostamia satunnaiskopolymeereja, joilla on tiivis koostumuksen jakautuminen ja parantunut "sulajännitys". Mainittuja kopolymeereja valmistetaan käyttämällä katalyyttiä, joka sisältää tuotteen polymerointireaktiosta, jossa olefiini on reagoinut seuraavien aineiden kanssa:

[A] kiinteä alusta,

[B] jaksollisen alkuainejärjestelmän ryhmän IVB siirtymämetallin metalloseeniyhdiste, joka sisältää syklopentadienyyliiryhmiä, jotka eivät ole liittyneet toisiinsa,

15 [C] jaksollisen alkuainejärjestelmän ryhmän IVB siirtymämetallin metalloseeniyhdiste, joka sisältää kaksi syklopentadienyyliiryhmää, jotka ovat liittyneet toisiinsa siltaryhmän kautta,

[D] allumoksaaniyhdiste ja mahdollisesti

20 [E] alumiinin organometalliyhdiste.

Komponenttina [C] on käytetty etyleeni-bis-indenyylizirkoniumdikloridia.

LLDPE-kopolymeereissa, joita voidaan saada tämän keksinnön ajankohtana tunnetuilla menetelmillä, komonomeerin jaukautumisen säännöllisyys polymeeriketjussa ei kuitenkaan saavuta korkeaa tasoa.

Eteenikopolymeerit, jotka ovat esillä olevan keksinnön kohteena, sisältävät yksikköjä, jotka on johdettu eteenistä, ja yksikköjä, jotka on johdettu vähintään komonomeeristä, joka on valittu seuraavista:

30 (a) alfa-olefiinit, joilla on kaava $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, jossa R on vety tai suoraketjuinen, haarautunut tai syklinen alkyyliradikaali, joka sisältää 1 - 20 hiiliatomia,

(b) syklo-olefiinit ja

35 (c) polyeenit,

joiden eteenikopolymeerien eteeniyksiköiden pitoisuus on 80 - 99 mooli-% ja alfa-olefiini-, syklo-olefiini- ja/tai polyeenikomoneereista johdettujen yksiköiden pitoisuus on 1 - 20 mooli-% ja joille on tunnusomaista, että alfa-olefiinikomoneerin mooliprosentuaalinen määrä (% α) ja kopolymeerin tiheys (D) noudattavat seuraavaa yhtälöä:
 5 % α + 150D $\leq$ 141, edullisesti % α + 150D $\leq$ 140,5 ja edullisemmin % α + 150D $\leq$ 140.

Komoneerin jakautuminen kopolymeerissä, ja erityisesti 1-buteenin jaukautuminen eteeni/1-buteenikopolymeereissä, analysoidaan ^{13}C -NMR:llä, kuten on kuvattu julkaisussa Macromolecular (1982), 15, s. 353 - 360.

Käytetään Cluster-indeksiä, joka määritellään seuraavasti:

$$15 \quad \text{C.I.} = 1 - ([\text{EXE}]_{\text{obs}} - [\text{EXE}]_{\text{bem}}) / ([X] - [\text{EXE}]_{\text{bem}})$$

jossa

[X] on alfa-olefiinikomoneerin mooliosuus kopolymeerissä,

[EXE]_{obs} on eteeni/alfa-olefiini/eteeni-sekvenssien normalisoitu kokeellinen konsentraatio kopolymeerissä,

[EXE]_{bem} on eteeni/alfa-olefiini/eteeni-sekvenssien normalisoitu konsentraatio satunnaiskopolymeerissä (tai bernoulian), eli

$$25 \quad [\text{EXE}]_{\text{bem}} = [X] \cdot (1 - [X])^2$$

[X] ja [EXE] lasketaan seuraavasti:

$$[X] = 2 (2A + 2B - D - \beta\beta) / (A + C + 3C + 4D + \beta\beta)$$

$$30 \quad [\text{EXE}] = 2 (B + D + \beta\beta - 2A) / (A + B + 3C + 4D + \beta\beta)$$

jossa A, B, C, D ja $\beta\beta$ ovat NMR-spektrin piikkien kokeellisia pinta-aloja, jotka on määritetty edellä mainitussa julkaisussa kuvatulla tavalla.

Kun $C.I. > 1$, kopolymeeri on blokkikopolymeeri; kun $C.I. = 1$, tämä on satunnaiskopolymeeri; kun $C.I. < 1$, tämä on erittäin satunnainen kopolymeeri.

5 Erittäin satunnaisille kopolymeereille on tunnusomaista komonomeerien äärimmäisen hajautunut jakautuminen polymeeriketjussa, ja niille on tunnusomaista erityisesti se, että ne sisältävät äärimmäisen pienen lukumäärän sekvenssejä, jotka koostuvat kahdesta tai useammasta samalla lailla peräkkäin olevasta yksiköstä komonomeereja, lukumäärän ollessa alhaisempi kuin satunnaiskopolymerin vastaava lukumäärä.

Lisäksi keksinnön mukaisille kopolymeereille on tunnusomaista suhteellisen alhaiset liukoisuusarvot kysy-
leeniin 25 °C:ssa (alle 2 paino-%, kun alfa-olefiinikomomomeeria on enintään 10 paino-%).

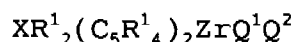
Esimerkkejä komonomeereina käyttökelpoisista alfa-olefiineista, joilla on kaava $CH_2=CH-CH_2R$, ovat propeenit, 1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 4,6-dimetyyli-1-hepteeni, 1-dekeeni, 1-dodekeeni, 1-tetradekeeni, 1-heksadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-ei-
koseeni ja allyylisykloheksaani.

Siinä erityisessä tapauksessa, kun alfa-olefiinikomomomeeri on 1-buteeni, 1-buteenin painoprosentuaalinen määrä (% B) ja kopolymerin tiheys (D) noudattavat seuraavaa yhtälöä:

$$\% B + 300D \leq 282.$$

30 Esimerkkejä syklo-olefiineista ovat syklopenteeni, syklohekseeni ja norborneeni.

Kopolymeerit voivat myös sisältää yksikköjä, jotka on johdettu polyeneistä, erityisesti konjugoiduista tai ei-konjugoiduista, lineaarisista tai syklisistä dieeneistä, kuten esimerkiksi 1,4-heksadieenistä, isopreenistä, 1,3-butadieenistä, 1,5-heksadieenistä, 1,6-heptadieenistä.



jossa X on hiili-, pii- tai germaniumatomi; substituentit R^1 , jotka ovat samoja tai erilaisia keskenään, ovat alkyyliradikaaleja, jotka sisältävät 1 - 7 hiiliatomia; $C_5R^1_4$ on substituoitu syklopentadienyylirengas; XR^1_2 -silta sitoo kaksi syklopentadienyylirengasta $C_5R^1_4$; Q^1 ja Q^2 , jotka ovat samoja tai erilaisia keskenään, ovat vetyjä, halogeeneja tai R^1 ; ja

(B) tuote veden ja organometallisen alumiiniyhdisteen välisestä reaktiosta, jolla alumiiniyhdisteellä on kaava $AlR^2_{3-z}H_z$, jossa substituentit R^2 , jotka ovat samoja tai erilaisia keskenään, ovat alkyyli-, alkenyyli- tai alkyyliryyliradikaaleja, jotka sisältävät 1 - 10 hiiliatomia ja jotka voivat myös sisältää Si- tai Ge-atomeja, edellyttäen, että ainakin yksi substituentista R^2 on muu kuin suoraketjuinen alkyyliryhmä, ja z on 0 tai 1.

Organometallisen alumiiniyhdisteen ja veden välinen moolisuhde on suurempi kuin 1:1 ja pienempi kuin noin 100:1.

5 Edullinen moolisuhde on suurempi kuin noin 2:1 ja pienempi kuin noin 50:1.

Alumiinin ja zirkoniumin välinen moolisuhde on noin 100 - 5 000 ja edullisesti noin 500 - 2 000.

10 Keksinnön mukainen polymerointireaktio voidaan tehdä nestefaasissa, mahdollisesti inertin hiilivetyliuotimen läsnä ollessa, tai kaasufaasissa.

Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän huomattava toiminnallinen etu perustuu siihen, että se voidaan sopivasti tehdä nestefaasissa käyttämättä aromaattista liuotinta kuten tolueenia.

15 Itse asiassa kopolymerointireaktio voidaan tehdä alifaattisten tai alisyklisten hiilivetyliuottimien läsnä ollessa. Hyviä tuloksia saadaan työskentelemällä esimerkiksi nestemäisessä propaanissa.

20 Suotuisaa on erityisesti työskennellä komonomeerin läsnä ollessa, joka itse on nestetilassa; tämä voi olla esimerkiksi buteeni. Tämä on mahdollista esillä olevan keksinnön mukaisten katalyyttijärjestelmien erikoisuuden ansiosta, joille järjestelmille on tunnusomaista verrattain alhaiset reaktiivisuudet alfa-olefiinikomonomeerien suhteen, jolloin voidaan työskennellä nestemäisessä komonomeerissa ja saada kopolymeerejä, joilla on hyvät morfologiset ja fysikaaliset ominaisuudet.

25 Edullisin zirkonoseeniyhdiste on dimetyylisilaanidiyyli-bis(tetrametyylisyklopentadienyli)zirkoniumdikloridi.

30 Edullisesti kaikki organometallisen alumiiniyhdisteen substituentit R^2 ovat ei-lineaarisia alkyyli-, alkenyyli- tai alkyyliaryyliradikaaleja. Edullisemmin kaikki organometallisen alumiiniyhdisteen substituentit R^2 ovat isoalkyyliradikaaleja.

Erityisen edullinen yhdiste on tri-isobutyylialumiini (TIBAL).

Erityinen TIBALin ja veden muodostama reaktiotuote, jota voidaan sopivasti käyttää katalyyttikomponenttina (B), on tetraisobutyyliallumoksaani (TIBAO).

Alkyyli-alumiiniyhdiste voidaan saattaa reagoimaan veden kanssa eri tavoin. Mahdollista on esimerkiksi lisätä vettä vähitellen alkyyli-alumiiniyhdisteeseen, joka on liuoksena inertissä alifaattisessa tai aromaattisessa hiilivetyliuotuksessa, kuten esimerkiksi heptaanissa tai toluenissa. Toisen suoritusmuodon mukaisesti vettä voidaan sisällyttää monomeeriin tai yhteen polymeroitavista monomeereistä; tässä tapauksessa alkyyli-alumiiniyhdiste ja metalloseeni saatetaan edeltä kosketuksiin toistensa kanssa ennen kuin niitä käytetään polymeroinnissa. Vesi voidaan jälleen saattaa reagoimaan yhdistetyssä muodossa hydratoituna suolana, tai se voidaan adsorboida tai absorboida inerttiin alustaan kuten piidioksidiin. Toinen valmistusmenetelmä on alkyyli-alumiinin reaktio boorianhydridin tai boorihapon kanssa.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjä katalyyttejä voidaan myös käyttää inerteillä alustoilla. Tämä saadaan kerrostamalla metalloseeniyhdiste tai reaktiotuote, joka on saatu tämän yhdisteen reaktiosta alkyyli-alumiinin kanssa, joka on reagoinut ensin veden kanssa, tai kerrostamalla alumiinialkyyliyhdiste, joka on reagoinut ensin veden kanssa, ja sen jälkeen metalloseeniyhdiste inerteille alustoille, kuten esimerkiksi piidioksidille, alumiinioksidille, styreeni-divinyylibentseenikopolyymeereille tai polyeteenille.

Näin saatua kiinteää yhdistettä yhdessä vielä alkyyli-alumiiniyhdisteen kanssa, joka on lisätty joko sellaisenaan tai reagoituaan ensin veden kanssa mikäli on tarpeen, käytetään hyödyllisesti kaasufaasipolymeroinnissa.

Polymerointilämpötila on yleensä 0 - 250 °C ja erityisesti 20 - 150 °C ja erityisemmin 40 - 90 °C.

Kopolymeerien moolimassaa voidaan yksinkertaisesti muuttaa vaihtelemalla polymerointilämpötilaa, katalyyttikomponenttien tyyppiä tai konsentraatiota tai käyttämällä moolimassan säätelyaineita kuten esimerkiksi vetyä.

Moolimassajakautumaa voidaan vaihdella käyttämällä erilaisten metalloseenien seoksia tai tekemällä polymerointi monissa vaiheissa, jotka eroavat toisistaan polymerointilämpötilan ja/tai moolimassan säätelyaineen konsentraation suhteen.

Erityisen mielenkiintoisia tuloksia saadaan, kun katalyyttikomponentit saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa ennen polymerointia. Kosketusaika on yleensä 1 - 60 minuuttia, edullisesti 5 - 20 minuuttia.

Esikosketuksessa olevat metalloseeniyhdisteen konsentraatiot ovat 10^{-2} - 10^{-8} mol/l, kun nämä konsentraatiot taas alkyyli-alumiinin ja veden reaktiotuotteelle ovat 10^{-1} - 10^{-3} mol/l. Esikosketus tehdään yleensä hiilivetyliuotimen ja mahdollisesti pienen monomeerimäärän läsnä ollessa.

Seuraavien esimerkkien on tarkoitettu havainnollistamaan mutta ei rajoittamaan keksintöä.

Karakterisointi

Rajaviskositeetti (I.V.) on mitattu tetrahydronaftaleenissä 135 °C:ssa.

Sulavirta (MI) on mitattu seuraavissa olosuhteissa: Olosuhteet E (I_2 : ASTM D-1238) 190 °C:ssa 2,16 kg:n kuormalla;

Olosuhteet F (I_{21} : ASTM D-1238) 21,6 kg:n kuormalla;

Sulavirtasuhde (MFR) on yhtä kuin I_{21}/I_2 .

Komonomeerien painoprosentuaalinen määrä kopolymerissä määritetään infrapuna (IR) -tekniikalla.

Todellinen tiheys on mitattu ASTM-menetelmän D-1505 mukaan upottamalla ekstrudoitu polymeerinäyte tiheysgradienttikolonneihin.

Differentiaalipyyhkäisykalorimetri (DSC) -mittaukset on tehty DSC-7-laitteella, jonka on valmistanut Perkin Elmer Co. Ltd., seuraavan menettelyn mukaisesti. Noin 10 mg:n näyte kuumennetaan 200 °C:seen pyyhkäisynopeudella 20 °C/minuutti; näyte pidetään 200 °C:ssa 5 minuuttia ja sen jälkeen se jäähdytetään pyyhkäisynopeudella 20 °C/minuutti. Toinen pyyhkäisy tehdään sitten samojen menettelyjen mukaan kuin ensimmäinen. Ilmoitetut arvot ovat ne, jotka on saatu toisessa pyyhkäisyssä.

Liukoisuus ksyleeniin 25 °C:ssa on määritetty seuraavien menettelyjen mukaan. Noin 2,5 g polymeeriä ja 250 ml ksyleeniä laitetaan pyöreäpohjaiseen astiaan, jossa on jäähdyttävä ja palautusjäähdytin ja joka pidetään typen alla. Tämä kuumennetaan 135 °C:seen ja sitä sekoitetaan noin 60 minuuttia. Tämän annetaan jäähtyä samalla sekoittaen 25 °C:seen.

Koko seos suodatetaan, ja kun liuotinta on haihdutettu suodoksesta kunnes vakiopaino on saavutettu, laskeetaan liukoisen osuuden paino.

Polymeerien ¹³C-NMR-analyysi on tehty Bruker 200 MHz -laitteella käyttäen C₂D₂Cl₄:a liuottimena 110 °C:n lämpötilassa.

Katalyyttikomponentti (A) on syntetisoitu seuraavasti:

[Dimetyylisilaanidiyyli]bis(2,3,4,5-tetrametyylisyklopentadienyli]zirkoniumdikloridin (Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂) synteesi

a) Tetrametyylisyklopentadieenin valmistus

1 litran 5-kaulaiseen pyöreäpohjaiseen lasiastiaan, jossa oli mekaaninen sekoitin, jäähdyttävä, termometri, tiputussuppilo ja typen syöttöhana, syötettiin typpivirrassa 3,8 g (99,6 mmol) LiAlH₄:ä ja 200 ml vedetöntä etyylietteriä.

Lämpötila säädettiin 0 °C:seen ja 43,55 g (315 mmol) 2,3,4,5-tetrametyylisyklopenten-1-onia (Aldrich)

lisättiin tipoittain 1 tunnin aikana vähäisessä typpivirrassa ja samalla sekoittaen. Sen jälkeen koko seoksen annettiin seistä, jolloin sen lämpötila nousi huoneen lämpötilaan ja seosta sekoitettiin vielä 40 tuntia.

- 5 Astia jäähdytettiin 0 °C:seen jäähauteessa, ja lisättiin hyvin hitaasti 100 ml vettä ja sitten 100 ml 10-%:ista rikkihappoa; tapahtui erottuminen kahteen kerrokseen.

- 10 Vesipitoinen kerros uutettiin kolme kertaa eetterillä, orgaaniset faasit kerättiin, pestiin ensin kyllästetyllä natriumbikarbonaatin liuoksella ja sitten vedellä ja kuivattiin vedettömällä natriumsulfaatilla.

- 15 Suodattamisen jälkeen eetteriliuos väkevöitiin 700 ml:ksi ja siirrettiin 1 litran pyöreäpohjaiseen astiaan, jossa oli mekaaninen sekoittaja ja jäähdyttävä, 6,15 g:n (32,3 mmol) kanssa p-tolueenisulfonihappomonohydraattia. Tätä sekoitettiin 3 tuntia huoneen lämpötilassa.

- 20 Pohjalle muodostunut vesipitoinen kerros poistettiin, eetterifaasi pestiin 50 ml:lla kyllästettyä natriumbikarbonaattiliuosta ja sen jälkeen vedellä. Tämä kuivatettiin vedettömällä natriumsulfaatilla ja suodattamisen jälkeen eetteri haihdutettiin kokonaan. Saatiin 26,8 g tetrametyylisyklopentadieeniä (puhtaus = 90 %, saanto 85 %). Se karakterisoitiin ¹H-NMR:llä.

- 25 **b)Dimetyyli-bis(tetrametyylisyklopentadienyli)silaanin valmistaminen**

- 30 2 litran 5-kaulaiseen pyöreäpohjaiseen lasiastiaan, jossa oli mekaaninen sekoitin, jäähdyttävä, termometri, tiputussuppilo ja typen syöttöhana, syötettiin 32 g (262 mmol) tetrametyylisyklopentadieeniä ja 1 200 ml vedetöntä tetrahydrofuraania.

Lämpötila säädettiin 0 °C:seen, ja 165 ml n-butyylililitiumia (1,6 M heksaanissa, 264 mmol) lisättiin tipoittain puolentoista tunnin aikana.

Koko seosta sekoitettiin vielä 10 tuntia antaen seoksen lämpötilan palata huoneen lämpötilaan.

Sen jälkeen 17 g (132 mmol) diklooridimetyylisilaa-
 5 nia, joka oli liuotettu 80 ml:aan vedetöntä tetrahydrofuraania, lisättiin tipoittain tunnin aikana huoneen lämpötilassa. Lisäyksen loputtua seosta pidettiin palautusjäähdytyslämpötilassa 5 päivää, jolloin lopussa saatiin lähes
 10 kirkas liuos. Tetrahydrofuraani poistettiin vakuumissa haihduttamalla ja jäännös uutettiin 200 ml:lla petrolieetteriä (kp. 40 - 70 °C). Suodatuksen ja liuottimen haihduttamisen jälkeen vakuumissa saatiin 36,95 g dimetyyli-bis-(2,3,4,5-tetrametyylisyklopentadienyylisilaania. Tämä oli karakterisoitu ¹H-NMR:llä.

c) Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂:n valmistaminen

15 Noudattiin julkaisussa Jutzi, P.; Dickbreder, R.; Chem. ber., 1986, 119, 1 750 - 1 754, kuvattua valmistustapaa.

Kaikki toiminnot tehtiin inertissä atmosfaarissa.

Liuos, jossa oli 9,26 g (30,81 mmol) dimetyyli-bis-
 20 (2,3,4,5-tetrametyylisyklopentadienyylisilaania 170 ml:ssa vedetöntä tetrahydrofuraania, käsiteltiin 0 °C:ssa 40,5 ml:lla butyyllititiumia, joka oli 1,6-molaarisena liuoksena heksaanissa. Tätä sekoitettiin 16 tuntia samassa lämpötilassa, sitten sen annettiin palata huoneenlämpötilaan ja sekoitusta jatkettiin tunnin ajan.

25 Kun liuotin oli haihdutettu, jäännös pestiin kahdesti 50 ml:lla heksaania ja kerran pentaanilla. Se kuivattiin, jolloin saatiin 7,85 g litiumsuolaa [Me₂Si(Me₄C₅)₂Li₂, (1)].

30 5,98 g yhdistettä (1) liuotettiin 80 ml:aan vedetöntä tetrahydrofuraania ja lisättiin (0 °C:ssa ja tipoittain) suspensioon, jossa oli 7,22 g ZrCl₄·2THF:a 80 ml:ssa tetrahydrofuraania.

35 Koko seosta kuumennettiin palautusjäähdyttämällä 2 tuntia, sen annettiin seistä yön yli huoneen lämpötilassa

ja sen jälkeen liuotin haihdutettiin kokonaan. Jäännös uutettiin kahdesti 70 ml:lla kuumaa tolueenia (noin 80-°C:inen) ja liuoksen annettiin kiteytyä -30 °C:ssa.

Suodattamalla saatiin 1,3 g (14,7 %) kiteistä tuotetta. Puhtaus on todistettu ¹H-NMR:llä.

Katalyyttikomponentti (B) on syntetisoitu seuraavasti:

Tetraisobutyyliallumoksaanin (TIBAO) synteesi

Noudatettiin EP-hakemusjulkaisun 384 171 esimerkissä 2 esitettyä menettelyä.

Esimerkit 1 - 2

4,25 litran teräksiseen autoklaaviin, jossa oli siipisekoittaja, lisättiin 2,1 litraa 1-buteenia vedettömässä typpiatmosfäärissä. Lämpötila nostettiin 50 °C:seen, ja lisättiin TIBAO:n ja Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂:n tolueeniliuosta, jotka aineet oli saatettu edeltä käsin kosketuksiin 5 minuutin ajaksi kun monomeerejä ei ollut läsnä. Sen jälkeen etyleeniä ja vetyä syötettiin ja näiden kaasujen paine pidettiin vakiona koko testin ajan, joka tehtiin sekoitusoloissa 50 °C:ssa.

Kun reagoimattomat monomeerit oli poistettu, polymeeri erotettiin pesemällä metanolilla ja kuivaamalla vakuumissa.

Käytettyjen reagenssien määrät, reaktion kesto, kopolymerin saanto ja katalyytin aktiivisuus annetaan taulukossa 1. Saatujen kopolymerien tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Esimerkit 3 - 4

Esimerkit tehtiin esimerkin 1 mukaisesti paitsi, että sekoitus autoklaavissa oli tyypiltään kierteinen.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Esimerkki 5

Esimerkki tehtiin esimerkin 3 mukaisesti paitsi, että zirkonoseeniyhdistettä syötettiin siten, että peräkkäiset lisäykset olivat $1/4$, $1/4$ ja $1/2$ koko määrästä.

5 Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Esimerkki 6

Esimerkki tehtiin esimerkin 3 mukaisesti paitsi, että TIBAO:ta syötettiin siten, että peräkkäiset lisäykset
10 olivat $1/2$, $1/6$, $1/6$ ja $1/6$ koko määrästä, ja zirkonoseeniyhdistettä syötettiin siten, että neljät peräkkäiset lisäykset olivat kulloinkin $1/4$ koko määrästä.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

15 **Esimerkki 7**

Esimerkki tehtiin esimerkin 3 mukaisesti paitsi, että TIBAO:n sijasta käytettiin TIBAL/ H_2O -seosta moolisuhteen ollessa 10.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.
20

Esimerkki 8

Esimerkki tehtiin esimerkin 7 mukaisesti paitsi, että käytettiin TIBAL/ H_2O -seosta moolisuhhteessa 2.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.
25

Kopolymerin NMR-analyysistä saatiin seuraavat arvot: $[X] = 0,0411$; $[EXE]_{obs} = 0,0380$; $[EXE]_{bem} = 0,0378$; C.I. = 0,94.

Esimerkit 9 - 11

30 22 litran teräksiseen autoklaaviin, jossa oli ruuvisekoittaja, lisättiin 12,2 litraa 1-buteenia. Lämpötila säädettiin $50\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen, ja lisättiin TIBAO:n ja $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$:n tolueeniliuosta, jotka aineet oli saatettu edeltä käsin kosketuksiin 5 minuutin ajaksi kun monomeere-
35 jä ei ollut läsnä.

TIBAO:ta syötettiin lisäämällä sitä ensin 1/2 koko määrästä ja sitten kuudesti peräkkäin 1/12 osuuksina, ja zirkonoseeniyhdistettä lisättiin kuudesti peräkkäin 1/6 osuuksina koko määrästä.

5 Tämän jälkeen etyleeniä ja vetyä syötettiin ja näiden kaasujen paine pidettiin vakiona koko testin keston ajan, joka tehtiin sekoitusoloissa 50 °C:ssa.

Kun reagoimattomat monomeerit oli poistettu, polymeeri erotettiin pesemällä metanolilla ja kuivaamalla vakuumissa.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Esimerkki 12

Esimerkki tehtiin esimerkin 3 mukaisesti paitsi, että reaktio tehtiin nestemäisessä propaanissa (1,8 l).

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Vertailuesimerkki

Noudattaen esimerkkiä 3 paitsi, että $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{-ZrCl}_2\text{:n}$ sijasta käytettiin etyleeni-bis-(tetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridia.

Reaktio-olot on annettu taulukossa 1. Saadun kopolymerin tunnistetiedot on annettu taulukossa 2.

Edellä kuvatuissa esimerkeissä saatujen tulosten analysoinnista on selvää, että esillä olevan keksinnön mukaisilla eteenikopolymeereilla, komonomeeriyksiköiden äärimmäisen säännöllisen jakautumisen ansiosta polymeeriketjussa, on erittäin hyvät ominaisuudet alfa-olefiinikomonomeerien pitoisuuden ollessa suhteellisen pieni.

30 Kun kyse on samasta alfa-olefiinikomonomeerista, niin erityisesti esillä olevan keksinnön mukaisten kopolymerin kiteisyysaste ja siksi tiheys ovat epäilemättä alhaisempia kuin tähän mennessä tunnettujen kopolymerien vastaavat ominaisuudet.

Itse asiassa kun halutaan saavuttaa luokkaa noin 0,92 g/cm³ oleva tiheys, täytyy tunnettujen LLDPE-kopolymeerien kohdalla 1-buteenia käyttää noin 6 - 8 %, kun taas edellä mainittu tiheysarvo saavutetaan esillä olevan keksinnön mukaisesti kopolymeereilla, jotka sisältävät 1-buteenia noin 3 - 5 %. Jos 1-buteenin pitoisuus nousee noin 7 %:iin, niin saadaan kopolymeereja, joiden tiheysarvot ovat noin 0,91 g/cm³ (esimerkki 9).

Siten esillä olevalla keksinnöllä voidaan saada LLDPE-kopolymeerejä, joilla on pienet tiheysarvot, kiteisyysaste ja sulamislämpötila, käyttäen minimimäärää alfa-olefiinikomoneereja.

TAULUKKO 1

Esimerkki	Zr (mmol·10 ⁻³)	Al		Al/Zr (moolisuhde)	C ₂ -paine (baaria)	H ₂ -paine (baaria)	aika (min)	Saanto (g)	Aktiivisuus (g _{pol} /g _{Zr} /h)
		Al (mmol.)	Toluenei (mL.)						
1	3,90	6,0	6,7	1538	13,8	0,25	180	113	105800
2	2,61	3,9	7,5	1497	10,2	0,15	120	112	235700
3	2,61	3,9	7,5	1497	8,0	0,15	120	78	164100
4	5,21	3,9	7,5	749	8,0	0,15	120	83	87300
5	5,21	3,9	37	749	8,0	0,15	180	81	56800
6	5,21	3,9	37	749	8,0	0,15	180	266	186600
7	2,61	7,8	7,5	2994	8,0	0,15	120	187	393500
8	2,17	6,5	7,5	2994	8,0	0,16	120	207	522700
9	31,24	19,4	90	621	8,0	0,15	240	1700	149000
10	31,24	19,4	90	621	8,0	0,15	240	1630	142900
11	31,24	19,4	90	621	8,0	0,15	240	2130	186700
12	5,21	7,8	9,5	1498	6,1	0,12	240	90	47500
Vert. 1	4,68	3,5	7,5	1493	8,0	0,15	120	265	285000

TAULUKKO 2

Esimerkki	I.V. (dl/g)	Sulavirta			1-buteeni (paino-%)	Todellinen tiheys (g/ml)	DSC		Liukoisuus ksyleeniin 25 °C:ssa (paino-%)
		I_g (g/10')	I_{21} (g/10')	MFR			$T_m(II)$ (°C)	ΔH_f (J/g)	
1	1,37	6,2	106	17,1	4,7	0,9233	118	128	1,5
2	2,64	0,24	3,8	16,0	3,1	0,9215	120	125	0,2
3	2,29	0,50	7,8	15,6	4,2	0,9205	116	120	0,4
4	2,07	0,91	13,8	15,1	4,5	0,9208	118	91	0,4
5	2,11	0,96	16,8	17,5	3,6	0,9144	116	124	0,3
6	2,04	0,80	11,2	14,0	4,9	0,9172	114	120	0,3
7	2,11	0,40	6,7	16,9	6,2	0,9137	110	102	0,6
8	1,91	1,03	18,4	17,9	8,5	0,9092	108	85	0,2
9	1,67	1,92	29,5	15,4	7,3	0,9105	108	96	1,9
10	1,58	2,85	49,7	17,4	4,3	0,9192	112	114	0,2
11	1,95	0,88	13,0	14,8	5	0,9171	114	111	0,4
12	1,17	11,6	187	16,1	2,5	0,9313	122	145	0,4
Vert. 1	3,7		0,98		15,4	0,8960	88,8		11,8

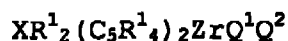
Patenttivaatimukset

1. Eteenin muodostama kopolymeeri vähintään yhden
 5 α -olefiinikomonomeerin kanssa, joka on valittu
 seuraavista: propeeni, 1-buteeni ja 1-hekseeni
 jonka kopolymeerin eteeniyksiköiden pitoisuus on 80 - 99
 mooli-% ja α -olefiinikomomoneereista johdettujen
 yksiköiden pitoisuus on 1 - 20 mooli-%, t u n n e t t u
 10 siitä, että α -olefiinikomonomeerien mooliprosentuaalinen
 määrä (% α) ja kopolymeerin tiheys (D) noudattavat
 seuraavaa yhtälöä:

$$\% \alpha + 150D \leq 140.$$

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen
 15 eteeni-kopolymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u
 siitä, että menetelmä tehdään katalyyttijärjestelmien
 läsnä ollessa, jotka on saatu tuotteesta, joka on muodos-
 tunut reaktiossa seuraavien aineiden välillä:
 (A) zirkonoseeni, jolla on yleinen kaava

20



jossa X on hiili-, pii- tai germaniumatomi; substituentit
 R^1 , jotka ovat samoja tai erilaisia keskenään, ovat
 25 alkyyliradikaaleja, jotka sisältävät 1 - 7 hiiliatomia;
 $C_5R^1_4$ on substituoitu syklopentadienyylirengas; XR^1_2 -silta
 sitoo kaksi syklopentadienyylirengasta $C_5R^1_4$; Q^1 ja Q^2 ,
 jotka ovat samoja tai erilaisia keskenään, ovat vetyjä,
 halogeeneja tai R^1 ; ja
 30 (B) veden ja organometallisen alumiiniyhdisteen välinen
 reaktiotuote, jolla alumiiniyhdisteellä on kaava $AlR^2_3 \cdot$
 xH_2 , jossa substituentit R^2 , jotka ovat samoja tai
 erilaisia keskenään, ovat alkyyli-, alkenyyli- tai
 alkyyliaryyliradikaaleja, jotka sisältävät 1 - 10
 35 hiiliatomia ja jotka voivat myös sisältää Si- tai Ge-
 atomeja, edellyttäen, että ainakin yksi substituentista

R^2 on muu kuin suoraketjuinen alkyyliryhmä, ja z on 0 tai 1; organometallisen alumiiniyhdisteen ja veden välisen moolisuhteen ollessa suurempi kuin 1:1 ja pienempi kuin noin 100:1.

5 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että zirkonoseeniyhdiste on dime-tyylisilaanidiyyli-bis(tetrametyylisyklopentadienyli)zirkoniumdikloridi.

10 4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että organometallinen alumiiniyhdiste on tri-isobutyylialumiini.

15 5. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että se tehdään alifaattisen tai alisyklisen hiilivetyliuottimen läsnä ollessa.

 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hiilivetyliuotin valitaan propaanista ja buteenista, jotka ovat nestemäisessä muodossa.

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS IPC⁷
934167	C 08F, 210/02, 4/642

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI), tutkitut luokat C 08F, 210/02, 4/642, 210/16
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT		
Kategoria^{*)}	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
X	FI B 103123, C08F 4/642	3 - 12
X	EP A1 513380, C 08F 10/00	1 - 2
^{*)} X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 20.3.2001	Tutkija 