(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 945486 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 945486

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07F 17/00
C08F 4/642

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.11.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.11.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.05.1995**

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

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

24.11.1993 DE 4340018
27.12.1993 DE 4344687
27.12.1993 DE 4344708

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Targor GmbH, Rheinstrasse 4G, 55119 Mainz, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Küber, Frank, Oberursel, SAKSA, (DE)
2 • Aulbach, Michael, Hofheim, SAKSA, (DE)
3 • Bachmann, Bernd, Eppstein, SAKSA, (DE)
4 • Spaleck, Walter, Liederbach, SAKSA, (DE)
5 • Winter, Andreas, Glashütten, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Metalloseeneja, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö katalyytteinä

Metallocener, förfarande för framställning av dessa samt användning av dessa i katalyter

Metalloseeneja, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö katalyytteinä

Tämä keksintö koskee uusia metalloseeneja, jotka sisältävät useampia kuin yhden keskusatomin ja joita voidaan käyttää edullisesti katalyyttikomponentteina polyolefiinien valmistuksessa, erityisesti sellaisten, joilla on suuri stereosäännöllisyys, suuri moolimassa ja hyvä rakeiden morfologia.

Kirjallisuuden perusteella on tunnettua, että polyolefiineja voidaan valmistaa käyttämällä liukoisia metalloseeniyhdisteitä yhdistettyinä aluminoksaanien tai muiden kokatalyyttien kanssa, jotka Lewis-happamuutensa johdosta kykenevät muuntamaan neutraalin metalloseenin kationiksi ja stabiloimaan sen.

Käyttämällä bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdialkyyliä tai -dihalogenidia yhdistettynä oligomeeristen aluminoksaanien kanssa voidaan polymeroida eteeniä hyvällä tai propeenia kohtuullisella aktiivisuudella. Saadaan aikaan polyeteeniä, jolla on kapea moolimassajakautuma ja keskitasoa oleva moolimassa. Tällä tavalla valmistettu polypropeeni on ataktista ja sillä on erittäin pieni moolimassa.

Isotaktista polypropeenia on mahdollista valmistaa etyleenibis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyyli)zirkoniumdikloridin ja aluminoksaanin yhdistelmän avulla suspensiopolymeroimalla (EP 185 918). Saatavalla polymeerilla on kapea moolimassajakautuma. Tämän menetelmän puutteena on se, että teknisesti merkityksellisissä polymerointilämpötiloissa kyetään valmistamaan ainoastaan polymeereja, joilla on erittäin pieni moolimassa.

On myös esitetty erityinen menetelmä metalloseenin esiaktivoimiseksi aluminoksaanilla, joka menetelmä johtaa katalyyttijärjestelmän aktiivisuuden huomattavaan kohoamiseen ja polymeerirakeiden morfologian selvään paranemiseen

(EP 302 424). Esiaktivointi ei kuitenkaan kohota olennaisesti moolimassaa.

Tunnetaan lisäksi etyleenibisindenyylihafniumdikloridiin ja etyleenibis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyyli)hafniumdikloridiin sekä metyylialuminoksaaniin perustuvia katalyyttejä, joita käyttämällä voidaan valmistaa suspensiopolymeroimalla suurimolekyylisiä polypropeeneja [J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6544]. Teknisesti merkityksellisissä polymerointiolosuhteissa tällä tavalla saatavien polymeerien rakeiden morfologia ei kuitenkaan ole tyydyttävä ja käytettävien katalyyttijärjestelmien aktiivisuus on suhteellisen pieni. Lisäksi katalyyttikustannukset ovat mainittujen järjestelmien tapauksessa korkeita, joten kustannuksiltaan edullinen polymerointi ei ole mahdollista mainittuja järjestelmiä käyttämällä.

Selvä moolimassan kohoaminen on kyetty saavuttamaan käyttämällä metalloseeneja, joissa sillan välityksellä sitoutuneet indenyyliligandit sisältävät 2-asemassa (EP 485 822) tai 2- ja 4-asemassa (EP 530 647) substituentteja.

Moolimassaa on kyetty kohottamaan edelleen käyttämällä indenyyliligandeja, jotka sisältävät 2-, 4- ja 6-asemassa substituentteja (EP 545 303), ja 4,5-bentsoindenyylityyppiä olevia aromaattisia π-ligandeja (EP 549 900).

Polymeroitaessa prokiraalisia monomeereja, esimerkiksi propeenia, stereospesifisesti käyttämällä metalloseenikatalyyttejä haittapuolena on suhteellinen alhainen isotaktisuus, joka isotaktisen polypropeenin tapauksessa ilmenee matalina sulamislämpötiloina. Erityisesti metalloseenit, jotka sisältävät substituentteja 2- ja 4-asemassa, ja varsinkin raseeminen dimetyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi tuottavat metyylialuminoksaanin kanssa yhdistettyinä propeenin tapauksessa tulokseksi polymeerin, jolla on korkea isotaktisuus ja jonka sulamislämpötila on siten korkea (EP

530 647). Vielä korkeampia sulamislämpötiloja on saavutettu käyttämällä 4-aryylisubstituoituja bisindenyylirakenteita (EP 576 970).

On tosin olemassa teknisiä sovelluksia, joissa alhaiset sulamislämpötilat ovat toivottavia.

Käytettäessä liukoisia (homogeenisia) metalloseenimetyylialuminoksaanikatalyyttijärjestelmiä menetelmissä, joissa muodostunut polymeeri saostuu kiinteänä aineena, yksi haittapuoli on paksujen kerrostumien muodostuminen reaktorin seinämille ja sekoittimelle. Kyseisiä kerrostumia syntyy polymeerihiukkasten agglomeroitumisen seurauksena, kun suspension väliaineeseen on liuenneena metalloseenia tai aluminoksaania tai molempia. Sellaiset kerrostumat täytyy poistaa reaktorijärjestelmästä säännöllisesti, koska ne saavuttavat nopeasti huomattavan paksuuden, ovat erittäin lujia ja estävät lämmön siirtymistä jäähdytysaineeseen.

Kerrostumien muodostumisen reaktoriin välttämiseksi metalloseenit voidaan levittää kantaja-aineille. Menetelmiä tämän toteuttamiseksi tunnetaan (EP 578 838). Teknisistä syistä olisi edullista jättää kantajalle levityksen merkitsemä ylimääräinen prosessivaihe pois. Julkaisun EP 528 041 perusteella tunnetaan kaksiytimisiä metalloseeneja, jotka soveltuvat syndiotaktisten polymeerien valmistamiseen, joilla on pieni moolimassa.

Tehtävänä oli löytää katalyyttijärjestelmä, joka tuottaa tulokseksi polymeereja, joilla on erittäin suuri moolimassa, ja prokiraalisten monomeerien stereospesifisen polymeroinnin tapauksessa tuottaa polymeereja, joilla on korkea stereosäännöllisyys, suurella saannolla.

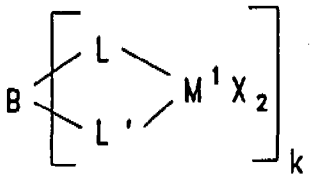
Lisäksi tehtävänä oli löytää katalyyttijärjestelmä, jolla vältetään kerrostumien muodostuminen reaktorin seinämille käyttämättä kantaja-ainetta.

Nyt on havaittu, että metalloseenit, jotka sisältävät useampia kuin yhden keskusatomin ja joissa esiintyy

määrätynlainen siltaryhmä, ovat sopivia katalyyttejä, joilla vältetään tekniikan tasosta tutut puutteet.

Lisäksi on yllättäen havaittu, että keksinnön mukaiset metalloseenit soveltuvat edullisesti isotaktisten polyolefiinien valmistamiseen, joissa uutettavissa olevan aineksen osuus on vähäinen.

Tämä keksintö koskee siis moniytimista metalloseeniyhdistettä, jolla on kaava I,



(I)

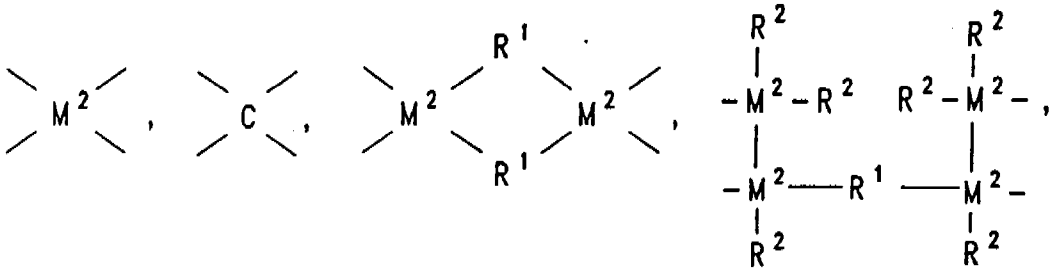
jossa

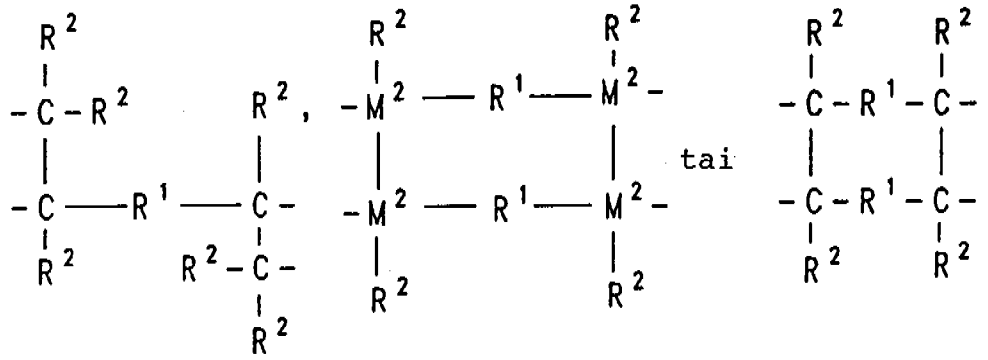
M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia;

X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{2-10}-alkenyyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{8-40}-aryylialkenyyli- tai OH-ryhmää, halogeeniatomia tai pseudohalogeenia;

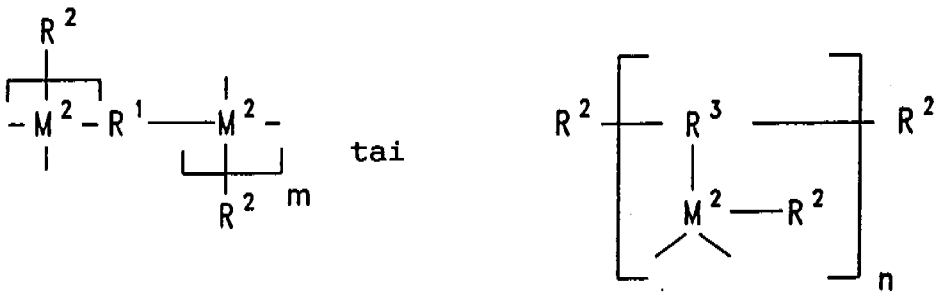
L:t ja L':t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin π-ligandia tai jotakin muuta elektronien luovuttajaa;

k on 2, kun B on ryhmä





ja k on vähintään 2, kun B on ryhmä



joissa kaavoissa R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää siltaryhmää, R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, n on sama kuin k, m on k-1 ja M^2 on pii, germanium tai tina.

Selvyyden vuoksi mainittakoon, että jokainen rakenneosan B "vapaa" valenssi on sitoutunut johonkin ligandeista L ja L'.

M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia, esimerkiksi titaania, zirkoniumia, hafniumia, vanadiinia, niobia, tantaalia, kromia, molybdeenia tai volframia, edullisesti zirkoniumia, hafniumia tai titaania.

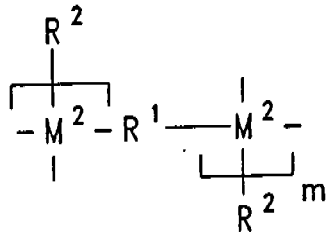
X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyliryhmää, edullisesti C_{1-4}-alkyyliryhmää, C_{1-10}-alkoksyyliryhmää, edullisesti C_{1-3}-alkoksyyliryh-

mää, C_{6-10}-aryyliryhmää, edullisesti C_{6-8}-aryyliryhmää, C_{6-10}-aryylioksiryhmää, edullisesti C_{6-8}-aryylioksiryhmää, C_{2-10}-alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-4}-alkenyyliryhmää, C_{7-40}-aryylialkyyliryhmää, edullisesti C_{7-10}-aryylialkyyliryhmää, C_{7-40}-alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C_{7-12}-alkyyliaryyliryhmää, C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C_{8-12}-aryylialkenyyliryhmää, tai halogeeniatomia, edullisesti klooria.

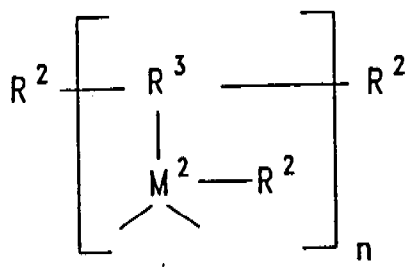
L:t ja L':t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin edullisesti substituoitua tai substituoimatonta syklopentadienyyliryhmää, O- tai S-atomia tai ryhmää PR^4 tai NR^4, joissa R^4 tarkoittaa vetyatomia tai C_{1-30}-hiilivetyryhmää, kuten C_{1-20}-alkyyli- tai C_{6-14}-aryyliryhmää.

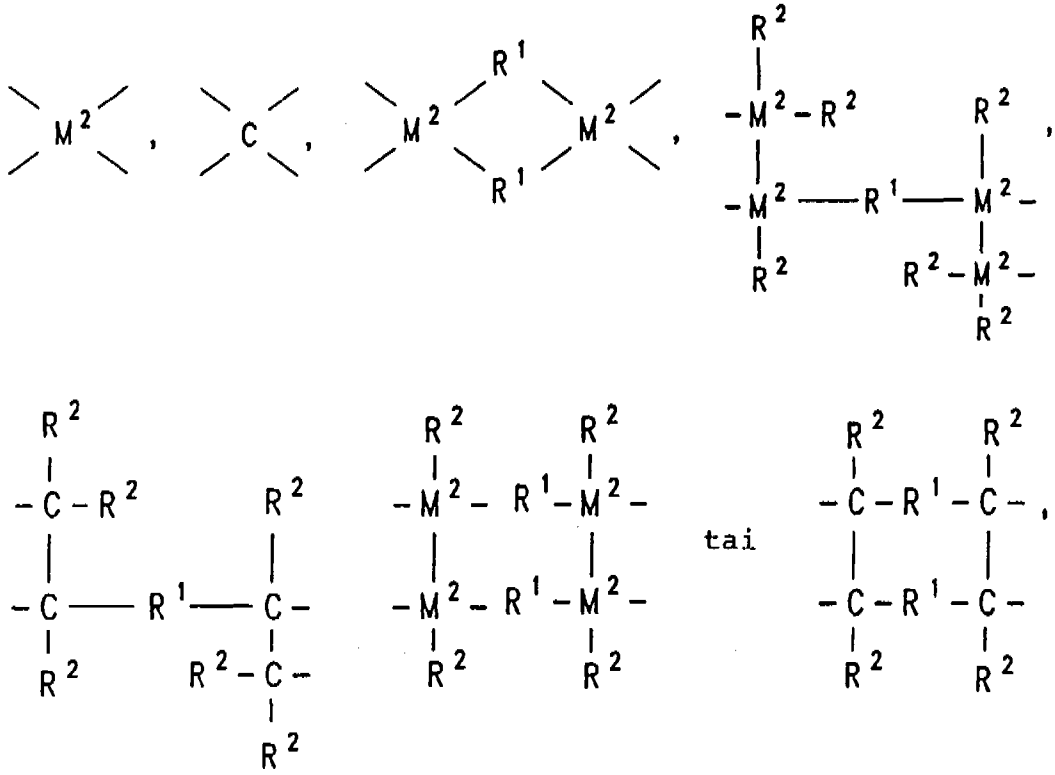
Esimerkkejä ligandiryhmistä L ja L' ovat t-butyyliamido-, sykloheksyyliamido-, fenyyliamido-, 2,6-di-isopropyylifenyyliamido-, 2,6-di-t-butyylifenyyliamido-, syklododekyyliamido-, syklopentadienyyli-, tetrametyylisyklopentadienyyli-, metyylisyklopentadienyyli-, metyyli-t-butyylisyklopentadienyyli-, t-butyylisyklopentadienyyli-, isopropyylisyklopentadienyyli-, dimetyylisyklopentadienyyli-, trimetyylisyklopentadienyyli-, trimetyylietyylisyklopentadienyyli-, fenyylisyklopentadienyyli-, difenyylisyklopentadienyyli-, indenyyli-, 2-metyyli-indenyyli-, 2-etyyli-indenyyli-, 3-metyyli-indenyyli-, 3-t-butyyli-indenyyli-, 3-trimetyylisilyyli-indenyyli-, 2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli-, 2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli-, 2-metyyli-4-naftyyli-indenyyli-, 2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli-, 4,5-bentsoindenyyli-, 2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli-, 2-metyyli-α-asenaftindenyyli-, 2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli-, fluorenyyli-, 4-metyylifluorenyyli- ja 2,7-di-t-butyylifluorenyyliryhmä.

B on ryhmä



,





joissa

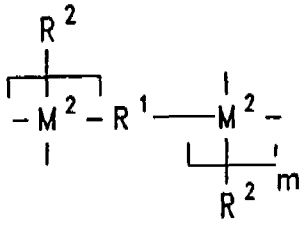
R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää C_{1-40}-siltaryhmää, edullisesti divalenttista C_{1-40}-alkyyli-, C_{1-10}-fluorialkyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-fluoriaryyli-, C_{7-20}-alkyyliaryyli-, C_{7-20}-aryylialkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{2-10}-alkenyyli- tai C_{8-20}-aryylialkenyyliryhmää;

R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, kuten C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-fluorialkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-fluoriaryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{2-10}-alkenyyli-, C_{7-20}-alkyyliaryyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää;

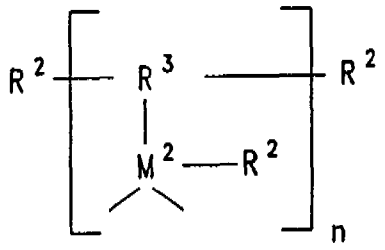
R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, edullisesti C_{1-40}-hiilivetyryhmä, erityisen edullisesti trivalenttinen C_{1-40}-alkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{6-40}-aryylialkyyli-, C_{2-40}-alkenyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmä;

n on sama kuin k ja m on k-1; ja
M^2 on pii, germanium tai tina.

B:n ollessa ryhmä

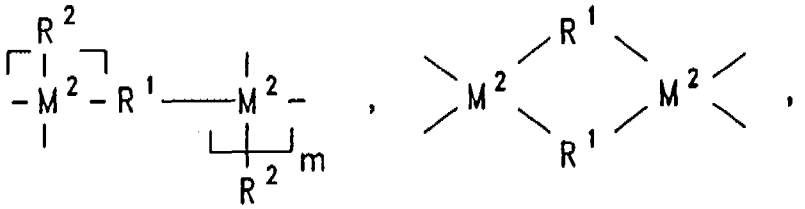


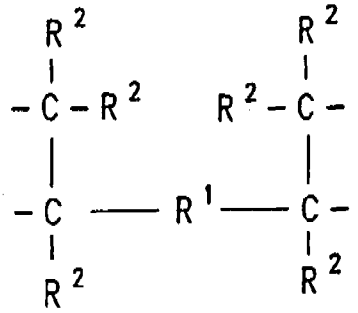
tai



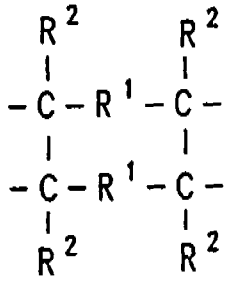
k on edullisesti kokonaisluku 2 - 100 000, erityisen edullisesti 2 - 20, erityisesti 2.

Edullisesti B on ryhmä





tai



joissa

R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista C_{1-10}-alkyyliryhmää, edullisesti C_{1-6}-alkyyliryhmää, joka voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut, erityisesti 1,2-etaanidiyyli-, 1,3-propaanidiyyli-, 1,4-butaadiyyli-, 1,6-heksaanidiyyli-, etyleeni-, 1,3-propyleeni-, 1,4-butyleeni- tai 1,6-heksyleeniryhmää; C_{6-10}-eayyli-

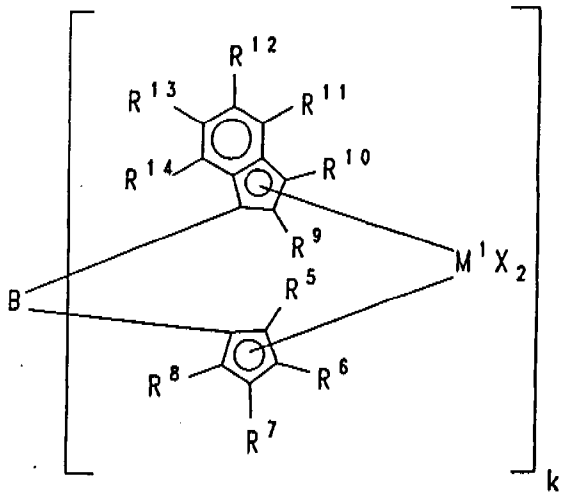
ryhmää, edullisesti C_6-aryyliryhmää, erityisesti 1,4-fenyleeniryhmää; C_{6-10}-fluoriaryyliryhmää, edullisesti C_6-fluoriaryyliryhmää; C_{7-20}-alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C_{7-12}-alkyyliaryyliryhmää, erityisesti p-ksylyleeni-, m-ksylyleeni- tai o-ksylyleeniryhmää; C_{7-20}-aryylialkyyliryhmää, edullisesti C_{7-12}-aryylialkyyliryhmää, C_{1-10}-alkoksyyliryhmää, edullisesti C_{1-6}-alkoksyyliryhmää; C_{2-10}-alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-6}-alkenyyliryhmää; tai C_{8-20}-aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C_{8-14}-aryylialkenyyliryhmää;

R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai C_{1-10}-alkyyliryhmää, edullisesti C_{1-4}-alkyyliryhmää, erityisesti metyyliryhmää; C_{1-10}-fluorialkyyliryhmää, edullisesti CF_3-ryhmää; C_{6-20}-aryyliryhmää, edullisesti C_{6-10}-aryyliryhmää; C_{6-10}-fluoriaryyliryhmää, edullisesti pentafluorifenyyliryhmää; C_{6-10}-alkoksyyliryhmää, edullisesti metoksyyliryhmää; C_{2-10}-alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-4}-alkenyyliryhmää; C_{7-40}-aryylialkyyliryhmää, edullisesti C_{7-10}-aryylialkyyliryhmää; C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C_{8-12}-aryylialkenyyliryhmää; tai C_{7-40}-alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C_{7-12}-alkyyliaryyliryhmää;

n on sama kuin k ja m on k-1; ja

M^2 on pii, germanium tai tina, edullisesti pii tai germanium, erityisesti pii.

Edullisia ovat yhdisteet, joilla on kaava II,



Kaava II

jossa

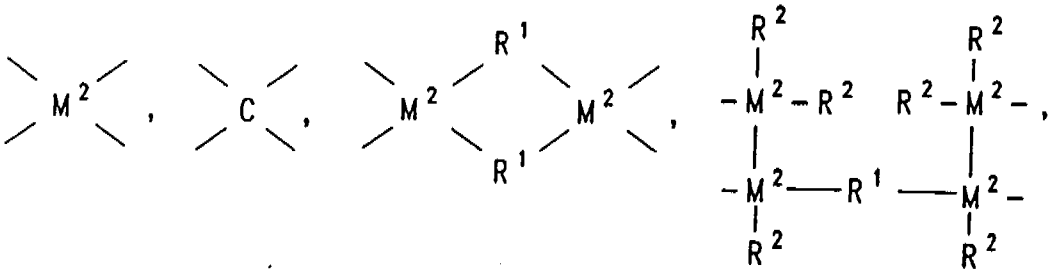
M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia;

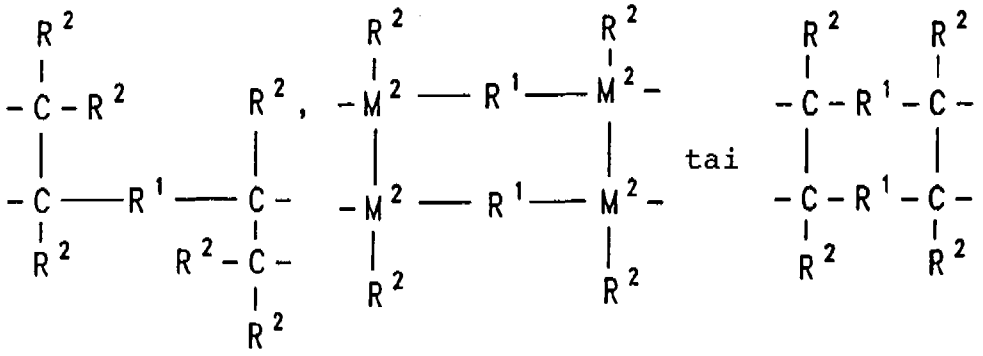
X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{8-40}-aryylialkenyyli- tai OH-ryhmää, halogeeniatomia tai pseudohalogeenia;

ryhmät R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10}-alkyyliryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-20}-aryyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{2-10}-alkenyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{15}_2$, $-SR^{15}$, $-OSiR^{15}_3$, $-SiR^{15}_3$ tai $-PR^{15}_2$, joissa R^{15}:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää, tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^5, R^6, R^7 ja R^8 muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen;

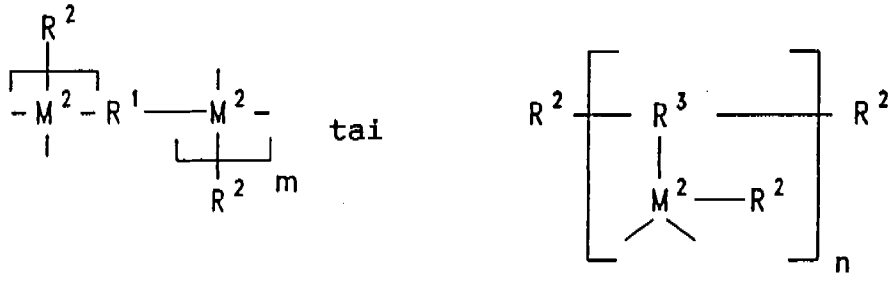
ryhmät R^9 - R^{14} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10}-alkyyliryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-20}-aryyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{2-10}-alkenyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{15}_2$, $-SR^{15}$, $-OSiR^{15}_3$, $-SiR^{15}_3$ tai $-PR^{15}_2$, joissa R^{15}:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää, tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} ja R^{14} muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen;

k on 2, kun B on ryhmä





ja k on vähintään 2, kun B on ryhmä



joissa kaavoissa R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää siltaryhmää, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, n on sama kuin k, m on k-1 ja M^2 on pii, germanium tai tina.

Kaavan II mukaisiin yhdisteisiin pätee erityisen edullisesti, että

M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat zirkoniumia tai hafniumia;

X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin C_{1-4}-alkyyliryhmää, C_{7-10}-alkyyliaryyliryhmää tai halogeeniatomia;

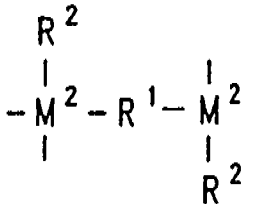
ryhmät R^5 - R^8 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli- tai $_{6-20}$-aryyliryhmää tai ryhmää $-SiR^{15}_3$, jossa R^{15} on C_{1-10}-alkyyliryhmä, tai ryhmät R^5

ja R^6 ja/tai R^7 ja R^8 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa aromaattisen tai alifaattisen rengasrakenteen;

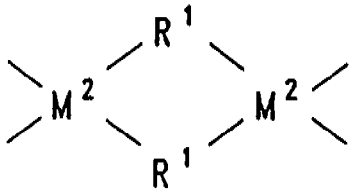
ryhmät R^9 - R^{14} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia tai C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-20}-aryyliryhmää tai R^9 ja R^{10} ja/tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^{11}, R^{12}, R^{13} ja R^{14} muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa aromaattisen tai alifaattisen rengasrakenteen;

k on 2 ja

B on ryhmä



tai

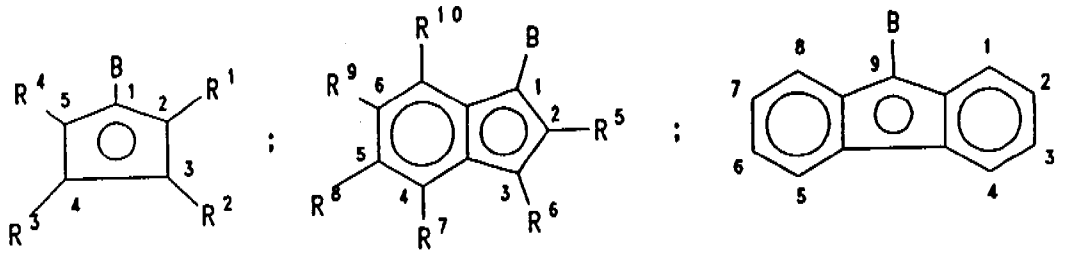


joissa R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista, suoraketjuista tai haaroittunutta C_{1-6}-alkyyliryhmää, erityisesti 1,2-etyleeni-, 1,3-propyleeni-, 1,4-butyleeni- tai 1,6-heksyleeniryhmää, ja R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia tai C_{1-4}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää.

Isotaktisten polyolefiinien valmistamiseen käytetään edullisesti kaavan II mukaisia yhdisteitä, jotka sisältävät ligandeina kaksi indenyyliryhmää. Erityisen edullisia tähän tarkoitukseen ovat sellaiset kaavan II mukaiset yhdisteet, joissa indenyyliryhmät sisältävät substituentin/substituentteja 2-asemassa, 2- ja 4-asemassa, 2- ja 6-asemassa, 2-, 4- ja 6-asemassa, 2-, 4- ja 5-asemassa, 2-, 4-. 5- ja 6-asemassa tai 2-, 5- ja 6-asemassa, jolloin 2-asemaan liittynyt substituentti on edullisesti C_{1-10}-alkyyliryhmä ja 4-, 5- tai 6-asemaan liittynyt substituentti on C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmä tai 4- ja 5-asemassa tai 4-, 5- ja 6-asemassa substituutio on tapahtunut renkaan muodostumisen kautta. Käsite rengasrakenne sulkee

siis sisäänsä substituoidut ja substituoimattomat rengasrakenteet.

Substituutiokohdan ilmaisemisessa käytetään seuraavaa järjestelmää:



Edullisia ligandeja ovat 1-indenyyli, 2-alkyyli-4-aryyli-1-indenyyli, 2,4-dialkyyli-1-indenyyli, 2,4-diaryyli-1-indenyyli, 2,4,6-trialkyyli-1-indenyyli, 1-alkyyli-α-asenaft-1-indenyyli, 1-alkyyli-4,5-bentso-1-indenyyli, 2,5-dialkyyli-1-indenyyli, 2,5,6-trialkyyli-1-indenyyli, 2,4,5-trialkyyli-1-indenyyli, 2-alkyyli-1-indenyyli, 2-aryyli-1-indenyyli, 2,6-dialkyyli-4-aryyli-1-indenyyli, 2-alkyyli-5-aryyli-1-indenyyli, 2-alkyyli-5,6-diaryyli-1-indenyyli, 2-alkyyli-4,5-diaryyli-1-indenyyli, 2-alkyyli-4,6-diaryyli-1-indenyyli, fluorenyyli, 2,7-dialkyylifluorenyyli, 4-alkyylifluorenyyli, 2-alkyyli-1-syklopentadienyyli, 2,4-dialkyyli-1-syklopentadienyyli, 2,4,5-trialkyyli-1-syklopentadienyyli, 2-Si(trialkyyli)-1-syklopentadienyyli, 2-Si(trialkyyli)-4-alkyyli-1-syklopentadienyyli, 2-Si(trialkyyli)-4,5-dialkyyli-1-syklopentadienyyli, 2-alkyyli-4-aryyli-1-syklopentadienyyli, 2,5-dialkyyli-4-aryyli-1-syklopentadienyyli, 2,4-dialkyyli-5-aryyli-1-syklopentadienyyli, 2-aryyli-1-syklopentadienyyli, 2-aryyli-4-alkyyli-1-syklopentadienyyli, 2-aryyli-4,5-dialkyyli-1-syklopentadienyyli ja 2-alkyyli-4,5-diaryyli-1-syklopentadienyyli.

Seuraavien esimerkkien on tarkoitus valaista tarkemmin yhdisteitä, joita kuvaa yleiskaava I. Ne eivät kuitenkaan kata kaikkia sellaisia yhdisteitä.

1,6-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)-zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},

1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]heksaani},
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-heksaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)-zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-etaani},

1,2-{bis[metyylisilyyli(fluorenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]etaani},
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi]-etaani},
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(fluorenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(indenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(fluorenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(indenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(fluorenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(indenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4,6-diisopropyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni{[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli](syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi},
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4,6-diisopropyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni{[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli](2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)-zirkoniumdikloridi},
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(fluorenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(indenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(fluorenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(indenyyli)(3-isopropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(fluorenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],

9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(indenyyli)(3-fenyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)-zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni{[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli](syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi},
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni{[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli](2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi},
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi],

1,6-{bis[metyylisilyylibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-α-asenaftindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,2-{bis[metyylisilyylibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,

1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-α-asenaftindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,

1,2-{bis[etyylisilyylibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,

1,6-{bis[etyylisilyylibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[etyylisilyylibis(2-etyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,3-{bis[metyylisilyylibis(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi]}propaani,
1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}propaani,

1,3-{bis[metyylisilyylibis(2-etyyli-α-asenaftindenyyli)-zirkoniumdikloridi]}propaani,

1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni{bis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]zirkoniumdikloridi},
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis-(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni{bis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]zirkoniumdikloridi},

9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[bis(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni{bis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]zirkoniumdikloridi},
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(indenyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni{bis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]zirkoniumdikloridi},
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetrafenyylibentseeni-1,4-diylideeni[bis(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,
1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani,

1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}-etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,
1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,

1,2-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani,

1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni{(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]zirkoniumdikloridi},
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],111111111111111
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-disilasykloheksaani-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

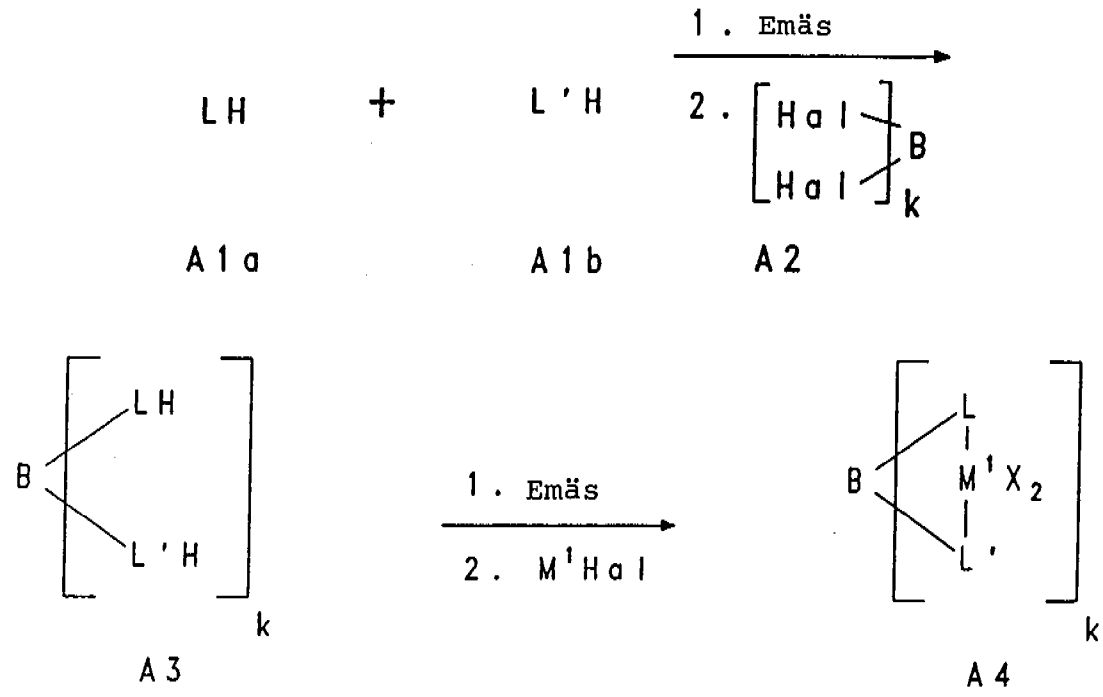
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],

9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
9,10-dihydro-9,10-disila-antraseeni-9,10-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi],

1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni{(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)[2-metyyli-4-(1-naftyyli)indenyyli]-zirkoniumdikloridi},
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-isopropyyli-indenyyli)-zirkoniumdikloridi],

1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,6-di-isopropyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-4,5-bentsoindenyyli)zirkoniumdikloridi],
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-etyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi] ja
1,4-dihydro-1,4-disilabentseeni-1,4-diylideeni[(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)(2-metyyli-α-asenaftindenyyli)zirkoniumdikloridi].

Seuraavan reaktiokaavion on tarkoitus havainnollistaa keksinnön mukaisten metalloseenien valmistusta:



Muut X-ryhmät kuin halogeenit voidaan haluttaessa sisällyttää metalloseeniin A4 esimerkiksi reaktiolla alkylointiaineen, kuten metyylilitiumin, kanssa sellaisten

kaavan I mukaisten metalloseenien aikaansaamiseksi, joissa X on muu kuin halogeeni.

Indeenijohdokset ovat kaupan olevia yhdisteitä tai niitä voidaan valmistaa menetelmin, jotka ovat kirjallisuuden perusteella tunnettuja (EP 567 952, EP 545 304).

Menetelmät ligandisysteemien valmistamiseksi ja muunto siltaryhmän sisältäviksi metalloseeneiksi, joilla on kaava I, ovat periaatteessa tunnettuja (EP 574 597, EP 320 762, EP 376 154).

Sitä varten LH ja L'H deprotonoidaan voimakkaalla emäksellä, kuten esimerkiksi butyylilitiumilla tai kaliumhydridillä, inertissä liuotteessa ja muunnetaan reagenssilla, jolla on kaava A2, ligandisysteemiksi, jolla on kaava A3, tai sen isomeeriksi, jolloin viisiatomisessa renkaassa voi esiintyä kaksoissidos paitsi hiiliatomien C2 ja C3 välissä myös hiiliatomien C1 ja C2 välissä. Sen jälkeen ligandisysteemi deprotonoidaan 2k ekvivalentilla voimakasta emästä, kuten esimerkiksi butyylilitiumia tai kaliumhydridiä, inertissä liuotteessa ja muunnetaan sopivassa liuotteessa k ekvivalentilla metallitetrahalogenidia, kuten esimerkiksi zirkoniumtetrakloridia, metalloseeniksi A4. Sopivia liuotteita ovat alifaattiset ja aromaattiset liuotteet, kuten esimerkiksi heksaani ja tolueeni, eetteriliuotteet, kuten esimerkiksi tetrahydrofuraani ja dietyylieetteri, halogenoidut hiilivetyt, kuten esimerkiksi dikloorimetaani, sekä halogenoidut aromaattiset hiilivedyt, kuten esimerkiksi 1,2-diklooribentseeni. Voidaan myös käyttää useamman metallihalogenidin seosta, esimerkiksi zirkoniumtetrakloridia ja hafniumtetrakloridia. Tällä tavalla on mahdollista valmistaa moniytimisiä metalloseeneja, jotka sisltävät molekyylissään erilaisia metalleja.

Tämä keksintö koskee myös menetelmää olefiinipolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla ainakin yhtä olefiinia sellaisen katalyytin ollessa läsnä, joka sisältää ainakin yhtä moniytimistä metalloseenia ja ainakin yhtä

kokatalyyttiä, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että mainittu moniytiminen metalloseeni on kaavan I mukainen yhdiste.

Polymerointi voi olla homopolymerointi tai kopolymerointi. Edullisesti homo- tai kopolymeroidaan olefiineja, joilla on kaava R^a-CH=CH-R^b, jossa R^a ja R^b ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia tai hiilivetyryhmää, joka sisältää 1 - 20 C-atomia, erityisesti 1 - 10 C-atomia, tai R^a ja R^b muodostavat yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa yhden tai useamman renkaan. Esimerkkejä sellaisista olefiineista ovat 1-olefiinit, kuten eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni ja 1-okteeni, styreeni, dieenit, kuten 1,3-butadieeni ja 1,4-heksadieeni, sekä sykliset olefiinit, kuten norborneeni, tetrasyklododekeeni, norbornadieeni ja vinyylinorborneeni. Edullisesti keksinnön mukaisella menetelmällä homopolymeroidaan eteeniä tai propeenia tai kopolymeroidaan eteeni yhden tai useamman 3 - 20 C-atomia sisältävän 1-olefiinin kanssa, kuten propeenin kanssa, ja/tai yhden tai useamman 4 - 20 C-atomia sisältävän dieenin kanssa, kuten 1,3-butadieenin kanssa. Esimerkkejä sellaista kopolymeereista ovat eteeni-propeenikopolymeerit ja eteeni-propeeni-1,4-heksadieenikopolymeerit.

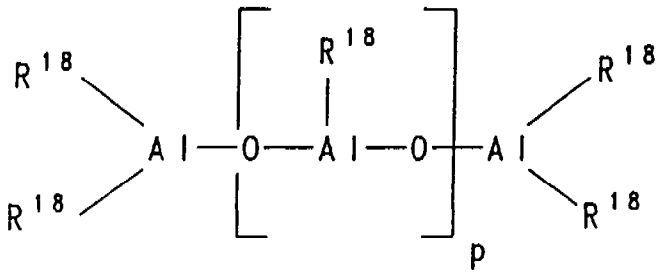
Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä katalyytti sisältää edullisesti moniytimistä metalloseenia, jolla on kaava I, ja kokatalyyttiä. Voidaan myös käyttää keksinnön mukaisten moniytimisten metalloseenien ja yksiytimisten metalloseenien seoksia. Kokatalyytiksi keksinnön mukaiseen menetelmään soveltuu periaatteessa mikä tahansa yhdiste, joka Lewis-happamuutensa johdosta kykenee muuntamaan neutraalin metalloseenin kationiksi ja stabiloimaan sen ("labiili koordinaatio"). Toisaalta kokatalyytti tai siitä muodostunut anioni ei saa osallistua jatkoreaktioihin muodostuneen metalloseenikationin kanssa (EP 427 697).

Kokatalyyttinä käytetään edullisesti alumiiniyhdistettä ja/tai booriyhdistettä.

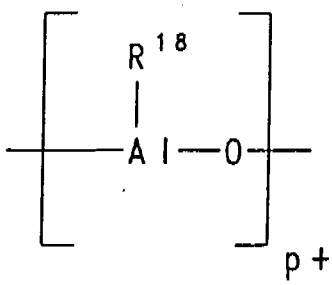
Booriyhdisteellä on edullisesti kaava $R^{16}_xNH_{4-x}BR^{17}_4$, $R^{16}_xPH_{4-x}BR^{17}_4$, $R^{16}_3CBR^{17}_4$ tai BR^{17}_3, joissa x tarkoittaa lukua 1 - 4, edullisesti lukua 3, R^{16}:t ovat samoja tai erilaisia, edullisesti samoja, ja tarkoittavat kukin C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-18}-aryyliryhmää tai kaksi R^{16}-ryhmää muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan ja R^{17}:t ovat samoja tai erilaisia, edullisesti samoja, ja tarkoittavat kukin C_{6-18}-aryyliryhmää, joka voi olla alkyyli- tai halogeenialkyyliryhmällä tai fluoriatomilla substituoitu. Erityisesti R^{16} tarkoittaa etyyli-, propyyli-, butyyli- tai fenyyliryhmää tai R^{17} tarkoittaa fenyyli-, pentafluorifenyyli-, 3,5-bistrifluorimetyylifenyyli-, mesityyli-, ksylyyli- tai tolyyliryhmää (EP 277 003, EP 277 004 ja EP 426 638).

Edullisesti kokatalyyttinä käytetään alumiiniyhdistettä, kuten aluminoksaania ja/tai alumiinialkyyliä.

Kokatalyyttinä käytetään erityisen edullisesti aluminoksaania, erityisesti aluminoksaania, joka on tyypiltään suoraketjuinen ja jolla on kaava IIIa, ja/tai aluminoksaania, joka on tyypiltään syklinen ja jolla on kaava IIIb,



(IIIa)



(IIIb)

joissa kaavoissa R^{18}:t voivat olla samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-6}-alkyyli-, C_{6-18}-aryyli- tai bentsyyliryhmää tai vetyatomia ja p tarkoittaa kokonaislukua 2 - 50, edullisesti lukua 10 - 35.

Edullisesti ryhmät R^{18} ovat samoja ja ovat metyyli-, isobutyyli-, fenyyli- tai bentsyyliryhmiä, erityisen edullisesti metyyliryhmiä.

Ollessaan erilaisia ryhmät R^{18} ovat edullisesti metyyliryhmiä ja vetyatomeja tai vaihtoehtoisesti metyyli- ja isobutyyliryhmiä, jolloin vetyatomeja tai isobutyyliryhmiä on edullisesti 0,01 - 40 % (ryhmien R^{18} lukumäärästä).

Menetelmät aluminoksaanien valmistamiseksi ovat tunnettuja.

Valmistustavasta riippumatta kaikille aluminoksaaniliuoksille on yhteistä, että ne sisältävät vaihtelevia määriä reagoimatonta alumiinilähtöyhdistettä, joka on vapaassa tai additiotuotteen muodossa.

Metalloseeni on mahdollista esiaktivoida kaavan IIIa ja/tai IIIb mukaisella aluminoksaanilla ennen sen käyttämistä polymerointireaktiossa. Sillä lisätään huomattavasti polymeraatioaktiivisuutta ja parannetaan rakeiden morfologiaa. Siirtymämetalliyhdisteen esiaktivointi toteutetaan liuoksessa. Edullisesti metalloseeni liuotetaan tällöin johonkin inerttiin hiilivetyyn tehtyyn aluminoksaaniliuokseen. Inertiksi hiilivedyksi soveltuu alifaattinen tai aromaattinen hiilivety. Edullisesti käytetään tolueenia.

Aluminoksaanin pitoisuus liuoksessa on noin 1 paino-%:n ja kylläisyysrajan välillä, edullisesti 5 - 30 paino-%, kulloisenkin liuoksen kokonaismäärästä laskettuna. Metalloseenia voidaan käyttää samanlaisina pitoisuuksina; edullisesti sitä kuitenkin käytetään 10^{-4} - 1 moolia kutakin moolia kohden aluminoksaania. Esiaktivointi kestää 5 minuutista 60 tuntiin, edullisesti 5 - 60 minuuttia. Se

tehdään lämpötila-alueella -78 - 100 °C, edullisesti lämpötilassa 0 - 70 °C.

Metalloseenin avulla voidaan suorittaa esipolymerointi. Esipolymeroinnissa käytetään edullisesti samaa olefiinia, jota käytetään polymeroinnissa, tai jotakin polymeroinnissa käytettävistä olefiineista.

Rakeiden morfologian säätelemiseksi metalloseeni voidaan myös levittää kantajalle. Sopivia kantaja-aineita ovat edullisesti silikageelit, alumiinioksidi, kiinteä aluminoksaani ja muut epäorgaaniset kantaja-aineet, kuten esimerkiksi magnesiumkloridi. Yksi sopiva kantaja-aine on myös hienojakoisessa muodossa oleva polyolefiinijauhe. Kantajalla olevan kokatalyytin valmistus voidaan toteuttaa esimerkiksi julkaisussa EP 578 838 kuvatulla tavalla.

Edellä mainittuja kokatalyyttejä käytettäessä varsinainen (aktiivinen) polymerointikatalyytti koostuu metalloseenin ja jonkin mainituista yhdisteitä välisestä reaktiotuotteesta. Sen vuoksi ensin valmistetaan mainittu reaktiotuote edullisesti erillisessä vaiheessa polymerointireaktorin ulkopuolella käyttäen jotakin sopivaa liuotetta.

Olefiinin sisältämien katalyyttimyrkkyjen poistamiseksi on edullista tehdä puhdistus alumiinialkyylillä, edullisesti trimetyylialumiinilla tai trietyylialumiinilla. Puhdistus voidaan joko toteuttaa itse polymerointijärjestelmässä tai olefiini voidaan saattaa ennen lisäämistään polymerointijärjestelmään kosketuksiin Al-yhdisteen kanssa ja erottaa taas sen jälkeen.

Polymerointi toteutetaan tunnetulla tavalla liuoksessa, suspensiossa tai kaasufaasissa, jatkuvana tai epäjatkuvana, yhdessä tai useammassa vaiheessa lämpötila-alueella -60 - 250 °C, edullisesti lämpötilassa 30 - 100 °C, erityisen edullisesti lämpötilassa 50 - 80 °C.

Moolimassaa sääteleväksi aineeksi ja/tai aktiivisuuden lisäämiseksi voidaan tarvittaessa lisätä vetyä.

Kokonaispaine polymerointijärjestelmässä on 0,5 - 100 baaria. Edullista on polymerointi teknisesti erityisen kiinnostavalla painealueella 5 - 64 baaria.

Metalloseenia käytetään tällöin sellainen määrä, että sen pitoisuus (siirtymämetalliin perustuen) on 10^{-3} - 10^{-8} moolia, edullisesti 10^{-4} - 10^{-7} moolia, siirtymämetallia/dm^3 liuotetta tai dm^3 reaktorin tilavuutta. Aluminoksaania käytetään tällöin sellainen määrä, että sen pitoisuus on 10^{-5} - 10^{-1} moolia, edullisesti 10^{-4} - 10^{-2} moolia, siirtymämetallia, dm^3:ä kohden liuotetta tai reaktorin tilavuutta. Muita mainittuja kokatalyyttejä käytetään suunnilleen ekvivalenttisina moolimäärinä suhteessa metalloseeniin. Suuremmatkin pitoisuudet ovat kuitenkin periaatteessa mahdollisia.

Toteutettaessa polymerointi suspensio- tai liuospolymerointina käytetään jotakin Zieglerin matalapainemenetelmässä tavanomaista inerttiä liuotetta. Polymerointi toteutetaan esimerkiksi alifaattisessa tai sykloalifaattisessa hiilivedyssä; sellaisina mainittakoon esimerkiksi propaani, butaani, heksaani, heptaani, iso-oktaani, sykloheksaani ja metyylisykloheksaani. Lisäksi voidaan käyttää bensiini- tai hydrattua hiilivetyjaetta. Myös tolueeni on käyttökelpoinen. Edullisesti polymerointi toteutetaan nestemäisessä monomeerissa.

Inerttejä liuotteita käytettäessä monomeerit annostellaan kaasumaisina tai nestemäisinä.

Polymeroinnin kesto on vapaavalintainen, koska keksinnön mukaisesti käytettävän katalyyttijärjestelmän polymeraatioaktiivisuuden alenemisen riippuvuus ajasta on vain vähäinen.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut polymeerit soveltuvat puolivalmisteiden ja suulakepuristettujen muotokappaleiden, kuten kalvojen, levyjen ja suuriontelois ten kappaleiden (esim. putkien), valmistukseen. Va-

littaessa monomeerit sopivasti voidaan myös valmistaa kumeja tai elastomeeja.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että kuvatut metalloseenit tuottavat teknisesti erityisen kiinnostavalla lämpötila-alueella 50 - 80 °C ja katalyyttien aktiivisuuden ollessa suuri tulokseksi polymeereja, joilla on erittäin suuri moolimassa, prokiraalisten monomeerien tapauksessa erittäin suuri moolimassa ja erittäin suuri stereotaktisuus. Lisäksi voidaan metalloseenien valmistuksessa luopua työläästä isomeerien erottamisesta.

Keksinnön mukaiselle metalloseenille on erityisesti tunnusomaista, että prokiraalisten olefiinien, edullisesti propeenin, stereospesifisen polymeroinnin tapauksessa saadaan aikaan polymeereja, joilla on suuri stereosäännöllisyys ja moolimassa. Erityisesti propeenin isospesifisen polymeroinnin tapauksessa saadaan isotaktista polypropeenia, jossa isotaktisten jaksojen pituus on suuri ja jonka sulamislämpötila on korkea.

Keksinnön mukaisen metalloseenin sisältäessä erilaisia keskusatomeja saadaan aikaan polyolefiineja, joilla on leveä, bi- tai multimodaalinen moolimassajakautuma.

Keksinnön mukaista metalloseenia käyttämällä vältetään lisäksi kerrostumien muodostuminen reaktoriin, ilman että sen vuoksi täytyisi käyttää kantaja-ainetta.

Lisäksi keksinnön mukainen metalloseeni soveltuu eteeniä sisältävien kopolymeerien valmistamiseen, kuten kumien tai elastomeerien, joissa komonomeerin osuus on suuri ja komomeerien jakautuminen on erityisen tasaista.

Seuraavien esimerkkien on tarkoitus valaista keksintöä tarkemmin.

Kaikki lasiastiat kuivattiin alipaineessa kuumentamalla ja huuhdottiin argonilla. Kaikki toimenpiteet toteutettiin kosteudelta ja hapelta suljetuissa olosuhteissa Schlenkin astioissa. Käytetyt liuotteet tislattiin kul-

loinkin argonin alla juuri ennen käyttöä Na-K-seoksen päältä ja säilytettiin Schlenkin astioissa.

Al:n ja CH_3:n suhde aluminoksaanissa selvitettiin hajottamalla näyte H_2SO_4:lla ja määrittämällä syntyneiden hydrolyysikaasujen tilavuus normaaliolosuhteissa ja titraamalla alumiini kompleksometrisesti tällöin liuenneesta näytteestä Schwarzenbachin menetelmällä.

Esimerkeissä suspensiopolymeroinnista ja massapolymeroinnista käytettiin tolueeniliukoista metyylialuminoksaania kantajattoman metalloseenin kanssa 10-painoprosenttisena tolueeniliuoksena ja se sisälsi alumiinimäärityksen mukaan 36 mg Al/cm^3. Keskimääräinen oligomeroitumisaste (n) bentseenissä määritetyn jähmettymispisteen aleneman mukaan oli 20. Al:n ja CH_3:n suhteeksi tolueeniliukoisessa metyylialuminoksaanissa määritettiin 1:1,55.

Käytettyillä lyhenteillä on seuraavat merkitykset:

VZ = viskositeettiluku cm^3:inä/g

M_w = massakeskimääräinen moolimassa g:ina/mol (määritettynä geelipermeaatiokromatografian avulla)

M_w/M_n = moolimassajakautuma

Sp = sulamispiste °C:ina (määritettynä DSC:n avulla, kuumennus/jäähdytysnopeus 20 °C/min)

II = isotaktisuusluku (II = mm + ½mr, määritettynä ^{13}C-NMR-spektroskopian avulla)

MFR 230/5 = sulavirta mitattuna normin DIN 53 735 mukaisesti dg:ina/min

SD = polymeerin irtotiheys g:ina/dm^3

Polymerointiesimerkeissä käytettyjen metalloseenien valmistus (käytetyt raaka-aineet ovat kaupan olevia aineita):

A. 1,6-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani (1)

Liuokseen, joka sisälsi 2-metyyli-7-fenyyli-indeeniä (20 g, 97 mmol) hapettoman ja vedettömän tolueenin (200 ml) ja hapettoman ja vedettömän THF:n (10 ml) seok-

sessa argonkaasukehän alla, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (36,1 ml, 97 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan 80 °C. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 30 minuutin aikana pisaroittain 1,6-bis(metyylidikloorisilyyli)heksaania (7,6 g, 24,3 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Eristystä varten lisättiin vettä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaanisesta faasista poistettiin liuote. Silikageelin (200 g) läpi suodattamisen (heksaani-CH_2Cl_2-seos, 5:1) jälkeen saatiin 11,7 g (48 %) ligandisysteemiä viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi ligandia (11,7 g, 12 mmol) hapettomassa ja vedettömässä dietyylieetterissä (150 ml), lisättiin argonkaasukehän alla huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (22 ml, 59 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (5,5 g, 24 mmol) hapettomassa ja vedettömässä CH_2Cl_2:ssa (200 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin Schlenkin G3-sintterin läpi, suodoksesta poistettiin liuote alipaineessa ja jäännös pestiin useaan kertaan heksaanilla. Sen jälkeen se kiteytettiin uudelleen tolueenista lämpötilassa -30 °C. Saatiin 7,3 g (47 %) yhdistettä 1 isomeeriseoksena keltaisen amorfisen aineen muodossa.

^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6,8 - 7,8 (m, 36 H, arom. H ja indeenin ß-H), 2,1 ja 2,3 (2 x m, 12 H, indeenin CH_3),

1,2 - 2,0 (m, 18 H, 4 x CH_2, CH_2Si ja CH_3Si). Massaspektri: 1306 (M^+), korjattu hajoamismalli.

B. 1,2-{bis[metyylisilyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani (2)

Liuokseen, joka sisälsi 2-metyyli-7-fenyyli-indeeniä (20 g, 97 mmol) hapettoman ja vedettömän tolueenin (200 ml) ja hapettoman ja vedettömän THF:n (10 ml) seoksessa argonkaasukehän alla, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (36,1 ml, 97 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan 80 °C. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 30 minuutin aikana pisaroittain 1,2-bis(metyylidikloorisilyyli)etaania (6,2 g, 24,2 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Eristystä varten lisättiin vettä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaanisesta faasista poistettiin liuote. Silikageelin (200 g) läpi suodattamisen (heksaani-CH_2Cl_2-seos, 5:1) jälkeen saatiin 11,8 g (52 %) ligandisysteemiä viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi ligandia (10,8 g, 11 mmol) hapettomassa ja vedettömässä dietyylieetterissä (150 ml), lisättiin argonkaasukehän alla huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (21,5 ml, 57,6 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (5,4 g, 23 mmol) hapettomassa ja vedettömässä CH_2Cl_2:ssa (200 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin

Schlenkin G3-sintterin läpi, suodoksesta poistettiin liuote alipaineessa ja jäännös pestiin useaan kertaan heksaanilla. Sen jälkeen se kiteytettiin uudelleen tolueenista lämpötilassa -30 °C. Saatiin 5,6 g (39 %) yhdistettä 2 isomeeriseoksena keltaisen amorfisen aineen muodossa. ^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6,9 - 7,8 (m, 36 H, arom. H ja indeenin β-H), 2,3 ja 2,5 (2 x m, 12 H, indeenin CH_3), 1,2 - 1,7 (m, 10 H, CH_2Si ja CH_3Si). Massaspektri: 1250 (M^+), korjattu hajoamismalli.

C. 1,6-{bis[metyylisilyyli(2-metyyli-indenyyli)(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani (3)

Liuokseen, joka sisälsi 2-metyyli-7-fenyyli-indeeniä (15 g, 73 mmol) tolueenin (150 ml) ja THF:n (10 ml) seoksessa, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (27 ml, 73 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan 80 °C. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 2 minuutin aikana pisaroittain 1,6-bis(metyylidikloorisilyyli)heksaania (11,2 g, 36 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Liuote poistettiin, jäännös sekoitettiin tolueeniin ja saostunut LiCl poistettiin sen jälkeen suodattamalla. Suodokseen lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain 2-metyyli-indenyylilitiumin suspensio [valmistettu antamalla tolueenin (100 ml) ja THF:n (20 ml) seokseen liuotetun 2-metyyli-indeenin (9,5 g, 73 mmol) reagoida butyylilitiumin 20-%:isen tolueeniliuoksen (27 ml, 73 mmol) kanssa ja sekoittamalla seosta sen jälkeen 1 tunti lämpötilassa 50 °C], ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktioseos laimennettiin vedellä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin vedellä (50 ml). Liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös puhdistettiin kromato-

grafisesti silikageelillä (500 g; heksaani-dikloorimetaaniseos, 5:1). Saatiin 7,3 g (24 %) yhdisteen 3 epäsymmetristä ligandisysteemiä hyvin viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi yhdisteen 3 ligandisysteemiä (7,1 g, 8,4 mmol) dietyylieetterissä (50 ml), lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyyllilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (15 ml, 40 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (3,7 g, 16 mmol) hapettomassa ja vedettömässä CH_2Cl_2:ssa (50 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin Schlenkin G3-sintterin läpi, jäännös uutettiin sen jälkeen dikloorimetaanilla (yhteensä 200 ml) ja yhdistetyistä suodoksista poistettiin suurin piirtein kaikki liuote alipaineessa. Jäännös pestiin useaan kertaan heksaani-dikloorimetaaniseoksella (1:1) ja kuivattiin sen jälkeen. Saatiin 4,2 g (43 %) yhdistettä 3 keltaisena amorfisena aineena.

^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6,7 - 8,0 (m, 28 H, arom. H ja indeenin ß-H), 2,1 ja 2,3 (2 x m, 12 H, indeenin CH_3), 1,2 - 2,0 (m, 18 H, 4 x CH_2, CH_2Si ja CH_3Si).

D. 1,2-{bis[metyylisilyyli(indenyyli)(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}etaani (4)

Liuokseen, joka sisälsi 2-metyyli-7-fenyyli-indeeniä (15 g, 73 mmol) tolueenin (150 ml) ja THF:n (8 ml) seoksessa, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyyllilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (27 ml, 73 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan

80 °C. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 2 minuutin aikana pisaroittain 1,2-bis(metyylidikloorisilyyli)etaania (11,2 g, 36 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Liuote poistettiin, jäännös sekoitettiin tolueeniin ja saostunut LiCl poistettiin sen jälkeen suodattamalla. Suodokseen lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain indenyylilitiumin suspensio [valmistettu antamalla tolueenin (100 ml) ja THF:n (20 ml) seokseen liuotetun indeenin (8,5 g, 73 mmol) reagoida butyylilitiumin 20-%:isen tolueeniliuoksen (27 ml, 73 mmol) kanssa ja sekoittamalla seosta sen jälkeen 1 tunti lämpötilassa 50 °C], ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktioseos laimennettiin vedellä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin vedellä (50 ml). Liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä (500 g; heksaani-dikloorimetaaniseos, 5:1). Saatiin 9,3 g (31 %) yhdisteen 4 epäsymmetristä ligandisysteemiä hyvin viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi yhdisteen 4 ligandisysteemiä (9,1 g, 11 mmol) dietyylieetterissä (150 ml), lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (17 ml, 46 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (4,9 g, 21 mmol) CH_2Cl_2:ssa (200 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin Schlenkin G3-sintterin läpi, jäännös uutettiin sen

jälkeen dikloorimetaanilla (yhteensä 400 ml) ja yhdistetyistä suodoksista poistettiin suurin piirtein kaikki liuote alipaineessa. Jäännös pestiin useaan kertaan dikloorimetaanilla (10 ml/kerta) ja kuivattiin sen jälkeen. Saatiin 4,3 g (34 %) yhdistettä 4 keltaisena amorfisena aineena.

^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6,9 - 7,8 (m, 28 H, arom. H ja indeenin ß-H), 6,3 (m, 2 H, indeenin α-H), 2,4 (m, 6 H, indeenin CH_3), 1,2 - 2,0 (m, 18 H, 4 x CH_2, CH_2Si ja CH_3Si).

E. 1,6-{bis[metyylisilyyli(2,3,5-trimetyylisyklopentadienyyli)(2-metyyli-4-fenyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani (5)

Liuokseen, joka sisälsi 2-metyyli-7-fenyyli-indeeniä (15 g, 73 mmol) tolueenin (150 ml) ja THF:n (8 ml) seoksessa, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (27 ml, 73 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan 80 °C. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 2 minuutin aikana pisaroittain 1,6-bis(metyylidikloorisilyyli)heksaania (11,2 g, 36 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Liuote poistettiin, jäännös sekoitettiin tolueeniin ja saostunut LiCl poistettiin sen jälkeen suodattamalla. Suodokseen lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain 1,2,4-trimetyylisyklopentadienyylilitiumin suspensio [valmistettu antamalla tolueenin (100 ml) ja THF:n (20 ml) seokseen liuotetun 1,2,4,-trimetyylisyklopentadieenin (7,9 g, 73 mmol) reagoida butyylilitiumin 20-%:isen tolueeniliuoksen (27 ml, 73 mmol) kanssa ja sekoittamalla seosta sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa], ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktioseos laimennettiin vedellä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin vedellä (50 ml). Liuote poistettiin alipaineessa

ja jäännös puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä (700 g; heksaani-AcOEt-seos, 5:1). Saatiin 13,5 g (47 %) yhdisteen 5 ligandisysteemiä hyvin viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi yhdisteen 5 ligandisysteemiä (13 g, 16,5 mmol) dietyylieetterissä (150 ml), lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (26 ml, 70 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (7,5 g, 32 mmol) CH_2Cl_2:ssa (150 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin Schlenkin G3-sintterin läpi, jäännös uutettiin sen jälkeen dikloorimetaanilla (yhteensä 100 ml) ja yhdistetyistä suodoksista poistettiin suurin piirtein kaikki liuote alipaineessa. Jäännös pestiin useaan kertaan heksaanilla ja kuivattiin sen jälkeen. Saatiin 6,1 g (36 %) yhdistettä 5 keltaisena amorfisena aineena.

^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 6,9 - 8,0 (m, 18 H, arom. H ja indeenin β-H), 6,4 (s, 1 H, syklopentadieenin H), 1,9 - 2,2 (m, 24 H, indeenin ja syklopentadieenin CH_3), 1,2 - 2,0 (m, 18 H, 4 x CH_2, CH_2Si ja CH_3Si).

F. 1,6-{bis[metyylisilyyli(3-isopropyylisyklopentadienyyli)(fluorenyyli)zirkoniumdikloridi]}heksaani (6)

Liuokseen, joka sisälsi fluoreenia (10 g, 60 mmol) tolueenin (100 ml) ja dietyylieetterin (10 ml) seoksessa, lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (22 ml, 60 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi lämpötilaan 80 °C. Sen jäl-

keen lisättiin lämpötilassa 0 - 5 °C 2 minuutin aikana pisaroittain 1,6-bis(metyylidikloorisilyyli)heksaania (7,8 g, 30 mmol) tolueenissa (10 ml), ja seosta sekoitettiin lisäyksen jälkeen 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa. Liuote poistettiin, jäännös sekoitettiin tolueeniin ja saostunut LiCl poistettiin sen jälkeen suodattamalla. Suodokseen lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain isopropyylisyklopentadienyylilitiumin suspensio [valmistettu antamalla tolueenin (100 ml) ja dietyylieetterin (10 ml) seokseen liuotetun isopropyylisyklopentadieenin (6,5 g, 60 mmol) reagoida butyylilitiumin 20-%:isen tolueeniliuoksen (22 ml, 20 mmol) kanssa ja sekoittamalla seosta sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa], ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktioseos laimennettiin vedellä (100 ml), faasit erotettiin ja orgaaninen faasi pestiin vedellä (50 ml). Liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä (700 g; heksaani-dikloorimetaaniseos, 10:1). Saatiin 13,3 g (63 %) yhdisteen 6 ligandisysteemiä hyvin viskoosina öljynä.

Liuokseen, joka sisälsi yhdisteen 6 ligandisysteemiä (13 g, 18 mmol) dietyylieetterissä (150 ml), lisättiin huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana pisaroittain butyylilitiumin 20-%:ista tolueeniliuosta (30 ml, 80 mmol). Sen jälkeen kun liuos oli lisätty kokonaan, seos kuumennettiin vielä 2 tunniksi palautusjäähdytyslämpötilaan, liuote poistettiin alipaineessa ja jäännös suodatettiin heksaanin avulla Schlenkin G3-sintterin läpi. Tetralitiumsuolaa kuivattiin muutama tunti huoneenlämpötilassa öljypumpulla aikaansaadussa alipaineessa, ja sen jälkeen se lisättiin lämpötilassa -78 °C suspensioon, joka sisälsi zirkoniumtetrakloridia (8,15 g, 35 mmol) dikloorimetaanissa (150 ml). Jäähdytyshaude poistettiin ja seosta sekoitettiin sen jälkeen 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseos suodatettiin Schlenkin G3-sintterin läpi, jäännös uutettiin sen

jälkeen dikloorimetaanilla (yhteensä 300 ml) ja yhdistetyt suodokset väkevöitiin alipaineessa noin kolmasosaan tilavuudestaan. Niistä kiteytyi lämpötilassa -20 °C 4,6 g (27 %) yhdistettä 6 keltaisena amorfisena aineena.

^{1}H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 7,1 - 8,2 (m, 16 H, arom. H), 5,5, 5,7 ja 6,3 (3 x m, 6 H, syklopentadieenin H), 2,9 (m, 2 H, isopropyyli), 1,0 - 2,0 (m, 30 H, 4 x CH_2, CH_2Si, CH_3Si, isopropyylin CH_3).

Polymerointiesimerkit

Esimerkki 1

Kuiva reaktori (16 dm^3) huuhdottiin ensin typellä ja sen jälkeen propeenilla ja täytettiin nestemäisellä propeenilla (10 dm^3). Sen jälkeen lisättiin metyylialuminoksaanin tolueeniliuos (30 cm^3) ja seosta sekoitettiin lämpötilassa 30 °C. Samanaikaisesti metyylialuminoksaanin tolueeniliuokseen (20 cm^3, 23 mmol Al:a) liuotettiin metalloseenia 1 (3,4 mg) ja sen annettiin reagoida jättämällä liuos 15 minuutiksi seisomaan. Liuos lisättiin sitten reaktoriin, joka kuumennettiin polymerointilämpötilaan 50 °C (4 °C/min), ja polymerointijärjestelmä pidettiin jäähdytyksen avulla 1 tunnin ajan lämpötilassa 50 °C. Polymeraatio pysäytettiin lisäämällä isopropanolia (20 cm^3), ylimääräinen monomeerikaasu poistettiin ja polymeeri kuivattiin alipaineessa. Saatiin 0,17 kg polypropeenia.

Katalyytin aktiivisuus oli 50 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 1041 cm^3/g; sp = 154 °C; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 1,3 %; M_w/M_n = 6,4.

Esimerkki 2

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 4,3 g metalloseenia 1 ja polymerointilämpötila oli 60 °C. Saatiin 0,45 kg polypropeenia.

Katalyytin aktiivisuus oli 105 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 764 cm^3/g; sp = 154 °C; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 1,9 %; M_w/M_n = 2,9.

Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 4,4 g metalloseenia 1 ja polymerointilämpötila oli 70 °C. Saatiin 1,08 kg polypropeenia. Reaktorissa esiintyi vain hyvin ohuita kerrostumia sisäseinillä ja sekoittimella.

Katalyytin aktiivisuus oli 245 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 518 cm^3/g; sp = 153 °C; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 2,4 %; M_w/M_n = 2,7.

Esimerkki 4

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 2,7 g metalloseenia 2. Saatiin 0,17 kg polypropeenia.

Katalyytin aktiivisuus oli 31 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 845 cm^3/g; sp = 154 °C; M_w/M_n = 3,7; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 7,7 %.

Esimerkki 5

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 4,3 g metalloseenia 2 ja polymerointilämpötila oli 60 °C. Saatiin 0,71 kg polypropeenia.

Katalyytin aktiivisuus oli 74 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 864 cm^3/g; sp = 153 °C; M_w/M_n = 3,0; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 4,6 %.

Esimerkki 6

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 3,8 g metalloseenia 2 ja polymerointilämpötila oli 70 °C. Saatiin 0,95 kg polypropeenia. Reaktorissa esiintyi vain hyvin ohuita kerrostumia sisäseinillä ja sekoittimella.

Katalyytin aktiivisuus oli 125 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 392 cm^3/g; sp = 153 °C; M_w/M_n = 4,1; heptaaniin uutettavissa olevan aineen osuus = 4,1 %.

Esimerkki 7

Kuiva reaktori (24 dm^3) huuhdottiin propeenilla ja täytettiin nestemäisellä propeenilla (12 dm^3). Sen jälkeen

lisättiin metyylialuminoksaanin tolueeniliuos (30 cm^3, joka vastaa 40 mmol Al:a) ja seosta sekoitettiin lämpötilassa 30 °C.

Samanaikaisesti metyylialuminoksaanin tolueeniliuokseen (15 cm^3, 20 mmol Al:a) liuotettiin yhdistettä 3 (2,0 mg) ja sen annettiin reagoida jättämällä seos 5 minuutiksi seisomaan. Liuos lisättiin sitten reaktoriin, joka kuumennettiin polymerointilämpötilaan 70 °C (7 °C/min), ja polymerointijärjestelmä pidettiin jäähdytyksen avulla 1 tunnin ajan lämpötilassa 70 °C. Polymeraatio pysäytettiin lisäämällä CO_2-kaasua (10 dm^3, NTP). Ylimääräinen monomeerikaasu poistettiin ja polymeeri kuivattiin alipaineessa. Saatiin 0,51 kg polypropeenia.

Katalyytin aktiivisuus oli 255 kg (PP)/g (metalloseeni) x h.

VZ = 365 cm^3/g; sp = 154 °C; II = 97,5 %; MFR (230/5) = 2,8 dg/min; M_w = 517 599 g/mol; M_w/M_n = 2,4.

Esimerkki 8

Meneteltiin kuten esimerkissä 7, mutta polymerointilämpötila oli 50 °C. Katalyytin aktiivisuus oli 134 kg (PP)/g (metalloseeni) x h.

VZ = 517 cm^3/g; sp = 159 °C; II = 98,4 %; MFR (230/5) = 0,9 dg/min; M_w = 786 500 g/mol; M_w/M_n = 2,4.

Esimerkki 9

Meneteltiin kuten esimerkissä 7, mutta metalloseeninä käytettiin yhdistettä 4.

Katalyytin aktiivisuus oli 402 kg (PP)/g (metalloseeni) x h.

VZ = 142 cm^3/g; sp = 152 °C; II = 96,9 %; MFR (230/5) = 86 dg/min; M_w = 153 500 g/mol; M_w/M_n = 2,0.

Esimerkki 10

Meneteltiin kuten esimerkissä 9, mutta polymerointilämpötila oli 50 °C. Katalyytin aktiivisuus oli 176 kg (PP)/g (metalloseeni) x h.

VZ = 237 cm^3/g; sp = 155 °C; II = 97,9 %; MFR (230/5) = 20 dg/min; M_w = 301 500 g/mol; M_w/M_n = 2,7.

Esimerkki 11

Meneteltiin kuten esimerkissä 7, mutta metalloseenina käytettiin yhdistettä 4 ja polymerointilämpötila oli 50 °C.

Katalyytin aktiivisuus oli 101 kg (PP)/g (metalloseeni) x h.

VZ = 476 cm^3/g; sp = 157 °C; II = 98 %; MFR (230/5) = 1,8 dg/min; M_w = 698 500 g/mol; M_w/M_n = 5,8.

Esimerkki 12

Kuiva reaktori (24 dm^3) huuhdottiin propeenilla ja täytettiin vedyllä (12 dm^3, NTP) ja nestemäisellä propeenilla (12 dm^3). Sen jälkeen lisättiin metyylialuminoksaanin tolueeniliuos (30 cm^3, joka vastaa 40 mmol Al:a).

Samanaikaisesti metyylialuminoksaanin tolueeniliuokseen (15 cm^3, 20 mmol Al:a) liuotettiin yhdistettä 3 (2,5 mg) ja se esiaktivoitiin jättämällä liuos 5 minuutiksi seisomaan. Liuos lisättiin sitten reaktoriin, ja eteeniä lisäten toteutettiin 2 tunnin polymerointi lämpötilassa 60 °C. Metalloseenin aktiivisuus oli 205 kg PP/(g metalloseenia x h). Eteenin osuus kopolymeerissa oli 5,4 paino-%.

VZ = 339 cm^3/g; M_w = 384 000 g/mol; M_w/M_n = 2,0, sp = 136 °C; NMR-spektroskopian mukaan eteeniyksiköt olivat suurimmaksi osaksi toisistaan eristettyjä (tilastollinen kopolymeeri).

Esimerkki 13

Kuiva reaktori (150 dm^3) huuhdottiin typellä ja täytettiin lämpötilassa 20 °C bensiinijakeella (80 dm^3), josta oli poistettu aromaattiset aineosat ja jonka kiehumislämpötila-alue oli 100 - 120 °C. Kaasutilasta huuhdottiin sitten typpi pois paineistamalla se propeenilla painearvoon 2 baaria ja poistamalla paine viisi kertaa.

Nestemäisen propeenin (50 dm^3) lisäyksen jälkeen lisättiin metyylialuminoksaanin tolueeniliuos (75 cm^3, joka vastaa 100 mmol Al:a) ja reaktorin sisältö kuumennettiin lämpötilaan 50 °C. Vetyä annostelemalla reaktorin kaasutilan vetypitoisuudeksi säädettiin 2,0 %, joka pidettiin sitten myöhemmin jälkiannostelun avulla vakiona koko propeenin kopolymeroinnin ajan (testaus suoraan prosessiin yhdistetyllä kaasukromatografilla). Metyylialuminoksaanin tolueeniliuokseen (37,5 cm^3, joka vastaa 50 mmol Al:a) liuotettiin yhdistettä 3 (16,0 mg), ja liuos lisättiin 15 minuutin kuluttua reaktoriin.

Jäähdytyksen jälkeen reaktori pidettiin 11 tuntia polymerointilämpötilassa 50 °C. Sen jälkeen kun oli poistettu vetykaasu ja propeenia niin, että propeenin osapaine reaktorissa oli 1,0 baaria, polymerointia jatkettiin eteenin (2,5 kg) lisäyksen jälkeen vielä 5 tuntia lämpötilassa 50 °C. Polymeraatio pysäytettiin sitten lisäämällä CO_2-kaasua (osapaineeseen 2 baaria saakka) ja muodostunut polymeeri erotettiin suspension väliaineesta painesuodattimen avulla. Tuotetta kuivattiin 24 tuntia lämpötilassa 80 °C ja paineesa 200 mbar. Saatiin 17,5 kg lohkopolymeerijauhetta, joka vastaa metalloseenin aktiivisuutta 1 093 kg PP/(g metalloseenia x h).

VZ = 209 cm^3/g; M_w = 217 500 g/mol; M_w/M_n = 2,3, sp = 156 °C; MFR (230/5) = 12 dg/min. Lohkopolymeeri sisälsi 12,2 paino-% eteeniä. Fraktiointi osoitti eteeni-propeenikumin pitoisuudeksi 28,4 paino-%. Kumin lasittumislämpötila oli -52 °C.

Esimerkki 14

Toistettiin esimerkki 7, mutta reaktoriin annosteltiin lisäksi vetyä (2,5 dm^3, NTP) ennen propeenin lisäämistä. Metalloseenin aktiivisuus oli 589 kg PP/(g metalloseenia x h).

VZ = 139 cm^3/g; M_w = 149 500 g/mol; M_w/M_n = 1,9, sp = 158 °C.

Esimerkki 15

Kuiva reaktori (16 dm^3) huuhdottiin ensin typellä ja sen jälkeen propeenilla ja täytettiin nestemäisellä propeenilla (10 dm^3). Sen jälkeen lisättiin metyylialuminoksaanin tolueeniliuos (30 cm^3) ja seosta sekoitettiin lämpötilassa 30 °C. Samanaikaisesti metyylialuminoksaanin tolueeniliuokseen (20 cm^3, 23 mmol Al:a) liuotettiin yhdistettä 5 (3,0 mg) ja sen annettiin reagoida jättämällä liuos 15 minuutiksi seisomaan. Liuos lisättiin sitten reaktoriin, joka kuumennettiin polymerointilämpötilaan 50 °C (4 °C/min), ja polymerointijärjestelmä pidettiin jäähdytyksen avulla 1 tunnin ajan lämpötilassa 50 °C. Polymeraatio pysäytettiin lisäämällä isopropanolia (20 cm^3), ylimääräinen monomeerikaasu poistettiin ja polymeeri kuivattiin alipaineessa. Saatiin 0,56 kg polypropeenia. Reaktorissa ei esiintynyt olennaisesti kerrostumia sisäseinillä eikä sekoittimella.

Katalyytin aktiivisuus oli 189 kg (PP)/g (metalloseeni) x h. VZ = 449 cm^3/g; sp = 158 °C; M_w = 529 500 g/mol; M_w/M_n = 2,2.

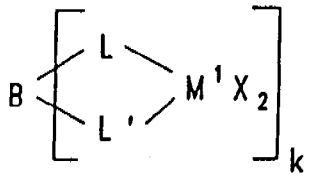
Esimerkki 16

Toistettiin esimerkin 1 mukainen polymerointi sillä erotuksella, että käytettiin 5,6 g yhdistettä 6 ja polymerointilämpötila oli 70 °C. Saatiin 0,17 kg kumimaista polypropeenia. Reaktorissa ei esiintynyt olennaisesti kerrostumia sisäseinillä eikä sekoittimella.

Katalyytin aktiivisuus oli 30 kg PP/(g metalloseenia x h). VZ = 764 cm^3/g; isotaktinen pentadeeni (^{13}C-NMR) = 58 % mmmm.

Patenttivaatimukset:

1. Moniytiminen metalloseeniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (I),



(I)

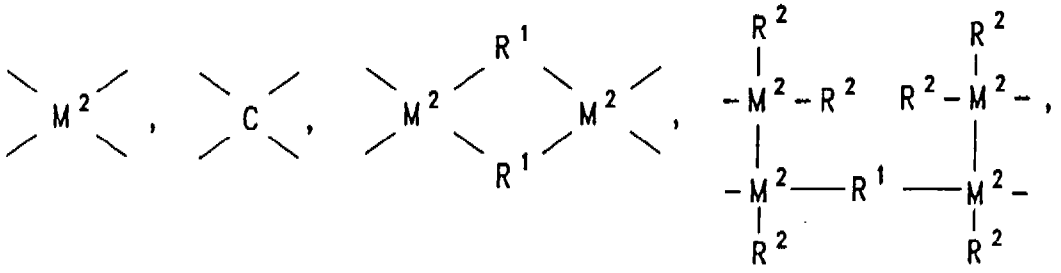
jossa

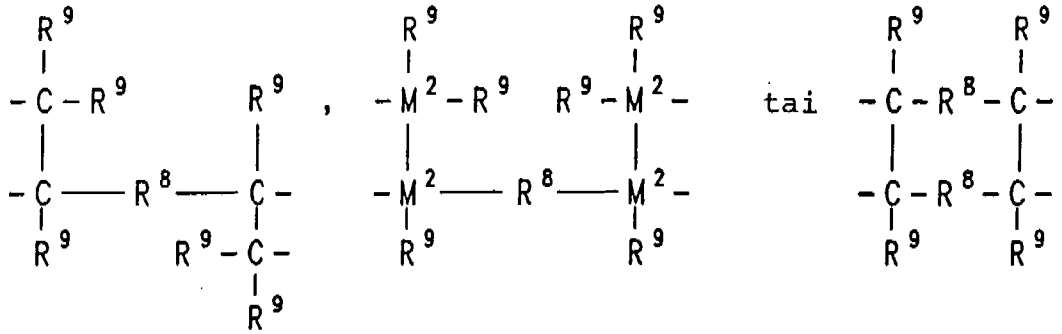
M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia;

X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{2-10}-alkenyyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{8-40}-aryylialkenyyli- tai OH-ryhmää, halogeeniatomia tai pseudohalogeenia;

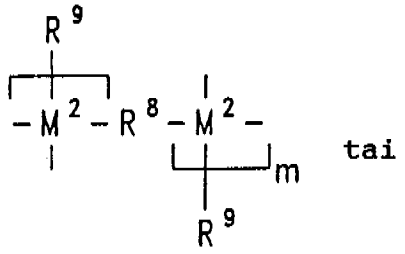
L:t ja L':t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin π-ligandia tai jotakin muuta elektronien luovuttajaa;

k on 2, kun B on ryhmä

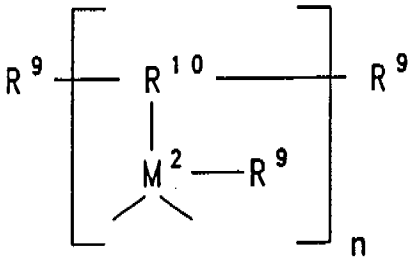




ja k on kokonaisluku, joka on suurempi kuin 1, kun B on ryhmä

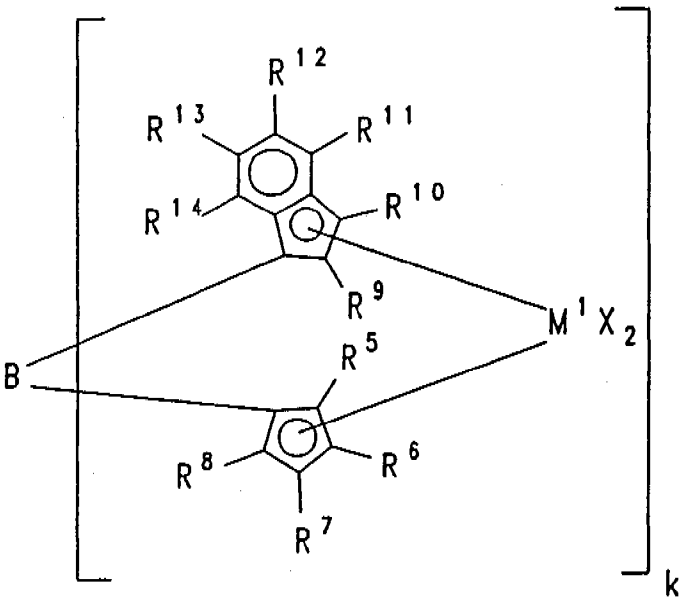


tai



joissa kaavoissa R^8:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää siltaryhmää, R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, n on sama kuin k, m on k-1 ja M^2 on pii, germanium tai tina.

2. Moniytiminen metalloseeniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (II),



Kaava II

jossa

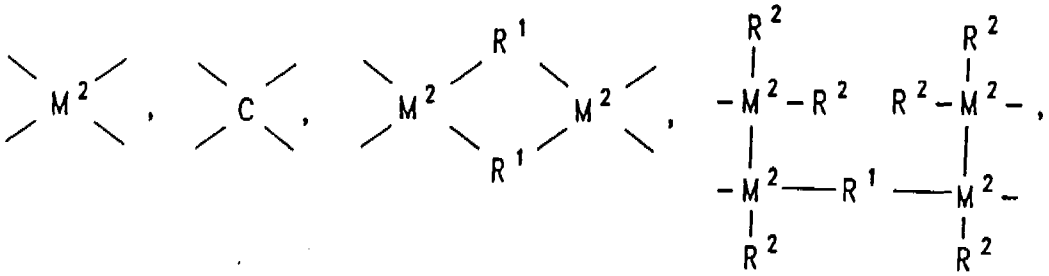
M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia;

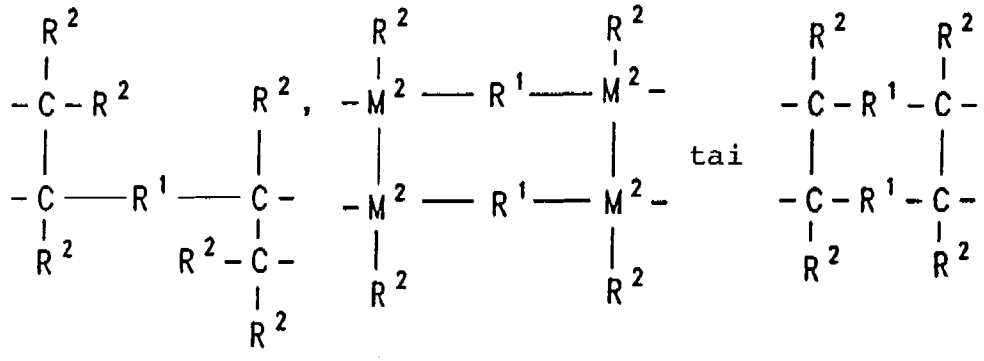
X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{8-40}-aryylialkenyyli- tai OH-ryhmää, halogeeniatomia tai pseudohalogeenia;

ryhmät R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10}-alkyyliryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-20}-aryyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{2-10}-alkenyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{15}_2$, $-SR^{15}$, $-OSiR^{15}_3$, $-SiR^{15}_3$ tai $-PR^{15}_2$, joissa R^{15}:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää, tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^5, R^6, R^7 ja R^8 muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen;

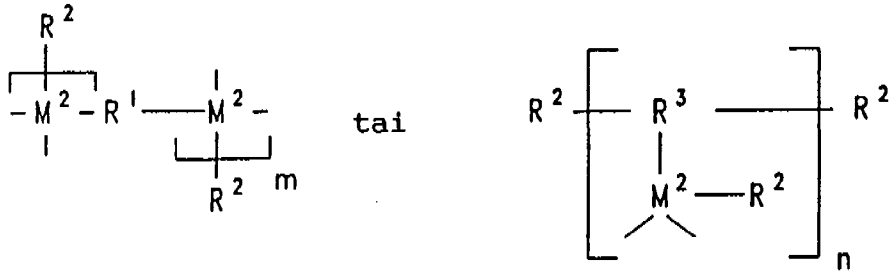
ryhmät R^9 - R^{14} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10}-alkyyliryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-20}-aryyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{2-10}-alkenyyli- tai C_{8-40}-aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{15}_2$, $-SR^{15}$, $-OSiR^{15}_3$, $-SiR^{15}_3$ tai $-PR^{15}_2$, joissa R^{15}:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää, tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} ja R^{14} muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen;

k on 2, kun B on ryhmä





ja k on kokonaisluku, joka on vähintään 2, kun B on ryhmä



joissa kaavoissa R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää siltaryhmää, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, jossa on 1 - 40 hiiliatomia, n on sama kuin k, m on k-1 ja M^2 on pii, germanium tai tina.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen metalloseeni, t u n n e t t u siitä, että

M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat zirkoniumia tai hafniumia;

X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin C_{1-4}-alkyyliryhmää, C_{7-10}-alkyyliaryyliryhmää tai halogeeniatomia;

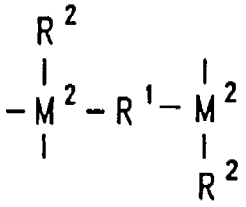
ryhmät R^5 - R^8 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli- tai $_{6-20}$-aryyliryhmää tai

ryhmää $-SiR^{15}_3$, jossa R^{15} on C_{1-10}-alkyyliryhmä, tai ryhmät R^5 ja R^6 ja/tai R^7 ja R^8 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa aromaattisen tai alifaattisen rengasrakenteen;

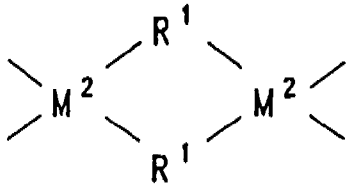
ryhmät R^9 - R^{14} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia tai C_{1-10}-alkyyli- tai C_{6-20}-aryyliryhmää tai R^9 ja R^{10} ja/tai kaksi tai useampi vierekkäinen ryhmistä R^{11}, R^{12}, R^{13} ja R^{14} muodostaa yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa aromaattisen tai alifaattisen rengasrakenteen;

k on 2 ja

B on ryhmä



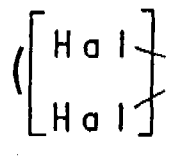
tai



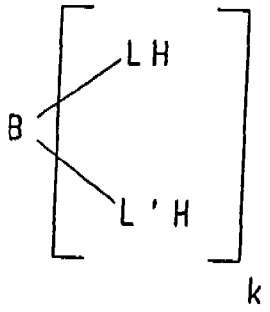
joissa R^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista, suoraketjuista tai haaroittunutta C_{1-6}-alkyyliryhmää, erityisesti 1,2-etyleeni-, 1,3-propyleeni-, 1,4-butyleeni- tai 1,6-heksyleeniryhmää, ja R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia tai C_{1-4}-alkyyli- tai C_{6-10}-aryyliryhmää.

4. Katalyyttijärjestelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä moniytimistä metalloseeniyhdistettä, joka on yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen, ja ainakin yhtä kokatalyyttiä.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen moniytimisen metalloseeniyhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yhdisteet LH ja L'H deprotonoidaan voimakkaalla emäksellä ja muunnetaan reagenssilla (A2)

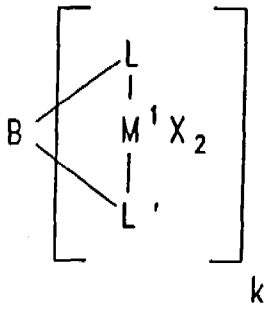


yhdisteeksi, jolla on kaava (A3),



A 3

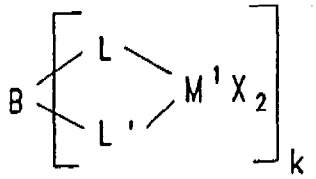
tai sen isomeeriksi, joka sen jälkeen deprotonoidaan 2k ekvivalentilla emästä ja muunnetaan k ekvivalentilla metallitetrahalogenidia yhdisteeksi (A4),



A 4

joka haluttaessa voidaan muuntaa derivatisointireagenssilla kaavan (I) mukaiseksi yhdisteeksi, jossa X on muu kuin halogeeni.

6. Menetelmä olefiinipolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla ainakin yhtä olefiinia sellaisen katalyytin ollessa läsnä, joka sisältää ainakin yhtä moniytimistä metalloseenia ja ainakin yhtä kokatalyyttiä, t u n n e t t u siitä, että mainittu moniytiminen metalloseeni on yhdiste, jolla on kaava (I),



(I)

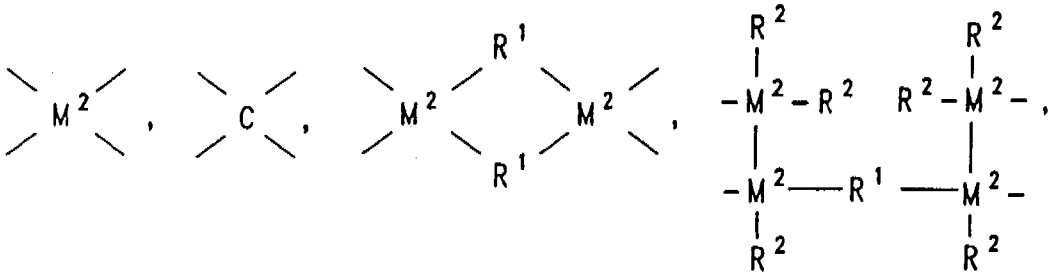
jossa

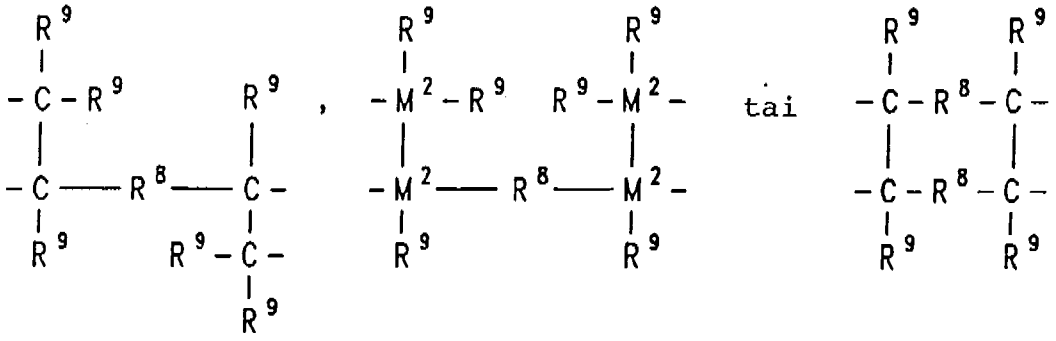
M^1:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin jaksollisen järjestelmän ryhmään IVB, VB tai VIB kuuluvaa metallia;

X:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, C_{1-10}-alkyyli-, C_{1-10}-alkoksyyli-, C_{6-10}-aryyli-, C_{6-10}-aryylioksi-, C_{2-10}-alkenyyli-, C_{7-40}-aryylialkyyli-, C_{7-40}-alkyyliaryyli-, C_{8-40}-aryylialkenyyli- tai OH-ryhmää, halogeeniatomia tai pseudohalogeenia;

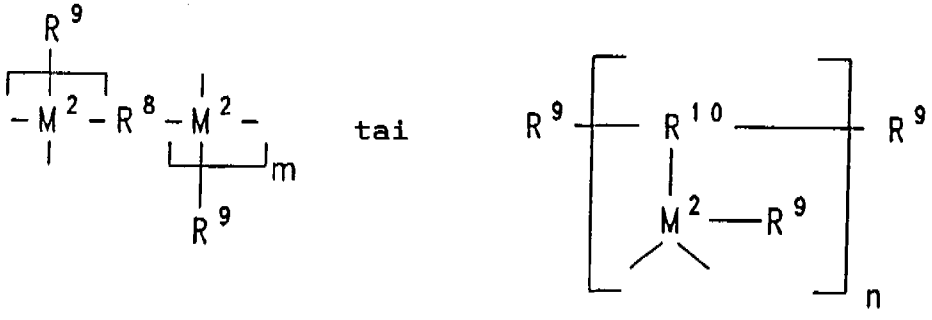
L:t ja L':t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin π-ligandia tai jotakin muuta elektronien luovuttajaa;

k on 2, kun B on ryhmä





ja k on kokonaisluku, joka on suurempi kuin 1, kun B on ryhmä



joissa kaavoissa R^6:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin divalenttista hiilivedyn sisältävää siltaryh-

mää, R^2:t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kukin vetyatomia, halogeeniatomia tai hiilivedyn sisältävää ryhmää, R^3 on trivalenttinen hiilivedyn sisältävä ryhmä, n on sama kuin k, m on k-1 ja M^2 on pii, germanium tai tina.

7. Muotokappale, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä patenttivaatimuksen 6 mukaisella menetelmällä valmistettua olefiinipolymeeria.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaisen moniytimisen metalloseeniyhdisteen käyttö olefiinien polymerointiin.