FI000110106B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 110106 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 29.11.2002

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08F 110/06, 4/642

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 935914

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.12.1993

(24) Alkupäivä - Löpdag 29.12.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 01.07.1994

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

30.12.1992 IT 92002989 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •*Montell Technology Company bv*, Hoeksteen 66, 2132 MS Hoofddorp, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Resconi,Luigi**, Via Mentessi 43, 44100 Ferrara, ITALIA, (IT)
2 •**Albizzati,Enrico**, Via Roma 64, 28041 Arona, ITALIA, (IT)

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

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Ataktinen polypropeeni
Ataktiskt polypropen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

---

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee amorfisia propyleenipolymeerejä, joilla on seuraavat ominaisuudet: (a) rajaviskositeetti [η] > 1 dl/g; (b) %(r) - %(m) > 0, jossa %(r) on syndiotaktisten diadien %-määrä ja %(m) on isotaktisten diadien %-määrä; (c) alle 2 % CH_2-ryhmistä sisältyy sekvensseihin $(CH_2)_n$, joissa n ≥ 2; (d) bernoullianiteetti-indeksi (B) = 1 ± 0,2. Näitä propyleenipolymeerejä, joilla on lisäksi kapea molekyylipainojakautuma, voidaan saada suoraan propyleenin polymerointireaktiosta ainoana tuotteena ja sen vuoksi niitä ei tarvitse erottaa.

Keksintö koskee myös menetelmää näiden propyleenipolymeerien valmistamiseksi.

Uppfinningen avser amorfa propylenpolymerer med följande egenskaper: (a) gränsviskositet [η] > 1 dl/g; (b) %(r) - %(m) > 0, vari %(r) är %-andelen av syndiotaktiska diader och %(m) är %-andelen av isotaktiska diader; (c) under 2 % av CH_2-grupperna ingår i sekvenserna $(CH_2)_n$, vari n ≥ 2; (d) Bernoullianitetsindexet (B) = 1 ± 0,2. Dessa propylenpolymerer, vilka dessutom har en smal molekylviktsfördelning, kan erhållas direkt från polymeriseringsreaktionen av propylen som enda produkt, och behöver därigenom icke separeras.

Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av dessa propylenpolymerer.

Ataktinen polypropeeni

Esillä oleva keksintö koskee propyleenin amorfista polymeeriä, jolla on oleellisesti ataktinen rakenne ja suuri molekyylipaino, sekä menetelmää sen valmistamiseksi.

Kuten on hyvin tunnettua, voivat propyleenin homopolymeroinnin tuotteet olla joko kiteisiä tai amorfisia. Kun polypropyleeni, jolla on isotaktinen tai syndiotaktinen rakenne, on kiteistä, niin sitä vastoin polypropyleeni, jolla on oleellisesti ataktinen rakenne, näyttää olevan amorfista. Ataktisessa polypropyleenissä, siinä Fischerin kaavan esittämässä kuvauksessa, joka on esitetty M. Farinan artikkelissa julkaisussa Topics Stereochem., 17, 1987), 1-111 , näyttävät metyyliryhmät olevan säännöttömästi järjestäytyneinä lähtien polymeeriketjun toiselta tai toiselta sivulta. Kuten edellä mainitussa julkaisussa on esitetty, voidaan käyttökelpoista tietoa rakenteesta saada NMR-analyysistä.

Kaupasta saatavaa amorfista polypropyleeniä käytetään pääasiallisesti liimaseoksissa ja lisäaineena bitumeissa. Yleensä sitä on sivutuotteena isotaktisessa polypropyleenissä, jota saadaan Ziegler-Natta-tyyppisten katalysaattorien läsnä ollessa. Amorfisen polypropyleenin pienten fraktioiden erottaminen jäljellä olevasta tuotteesta käsittää kuitenkin hankalia erotuskäsittelyjä liuottimia käyttäen.

Käyttämällä metalloseeni-tyyppisiä katalysaattoreita saadaan yleensä polypropyleenejä, joilla on korkeat kiteisyysasteet. Jotkin katalyyttiset metalloseenijärjestelmät kykenevät kuitenkin polymeroimaan propyleenin amorfiseksi polypropyleeniksi. Näiden polymeerien haittana on kuitenkin se, että niillä on alhaiset molekyylipainot.

US-patenttijulkaisu nro 4 542 199 esittää katalysoimisjärjestelmän olefiinien polymeroinnille ja se sisältää bis(syklopentadienyyli)zirkonium yhdistettä ja alumok-

tämän katalysaattorin läsnä ollessa, saadaan pienimolekyylipainoista ataktista polypropyleeniä.

EP-patenttihakemus nro 283 739 esittää katalyyttisen järjestelmän olefiinien polymeroimiseksi, joka järjestelmä käsittää osittain substituoitua bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdistettä ja alumoksaania. Tämän katalysaattorin läsnä ollessa suoritetusta propyleenin polymerointireaktiosta saadaan pienimolekyylipainoista ataktista polypropyleeniä.

US-patenttijulkaisu nro 4 931 417 esittää olefiinien polymeroimiseksi katalysaattoreita, jotka käsittävät metalloseeniyhdistettä, jossa kaksi syklopentadienyylirengasta on yhdistynyt radikaalin välityksellä, joka sisältää piitai germanium-atomin. Näiden yhdisteiden, jotka on osittain substituoitu syklopentadienyylirenkaissa, läsnä ollessa suoritettu propyleenin polymerointireaktio antaa isotaktista polypropyleeniä, kun taas dimetyylisilaanidiyylibis(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridilla saadaan pienimolekyylipainosta ataktista polypropyleeniä.

Lopuksi esitetään EP-patenttihakemuksessa nro 399 347 menetelmä propyleenin polymeroimiseksi katalysaattorin läsnä ollessa, joka käsittää sillastettua metalloseenia, jossa on syklopentadienyylirengas ja fluorenyylirengas, kuten isopropylideeni(9-fluorenyyli)(3-metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia. Tällöin saadaan amorfista polypropyleeniä, jonka rakenne ei kuitenkaan ole ataktinen, mutta määritellään syndioisolohkoiseksi. Se on nimittäin rakenne, jossa syndiotaktiset ja isotaktiset sekvenssit vuorottelevat.

Näin ollen olisi hyvin edullista saada amorfista polypropyleenia, jolla on suuri molekyylipaino ja jota voidaan suoraan saada propyleenin polymerointireaktiosta ainoana tuotteena, jolloin vältettäisiin kalliit proses-

sit, joilla se erotetaan polymerointireaktion tuotteessa olevista muista polypropyleenikomponenteista.

Niinpä esillä olevan keksinnön eräänä kohteena on amorfinen propyleenipolymeeri, jota voidaan saada suoraan propyleenin polymerointireaktiosta ja jolla on seuraavia ominaisuuksia:

(a) rajaviskositeetti[η] > 1 dl/g;

(b) %(r) - %(m) > 0, jossa %(r) on syndiotaktisten diadien %-määrä ja %(m) on isotaktisten diadien %-määrä;

(c) alle 2 % CH_2-ryhmistä sisältyy sekvensseihin $(CH_2)n$, joissa $n \geq 2$;

(d) Bernoullianiteetti-indeksi (B) = 1 $\pm$ 0,2.

Esillä olevan keksinnön mukaiset propyleenipolymeerit ovat oleellisesti vapaat kiteisyydestä. Sulamis-entalpia-arvot ovat yleensä alempia kuin 20 J/ °C ja edullisesti alempia kuin 10 J/ °C. Useimmissa tapauksissa keksinnön mukaisilla polymeereillä on sulamis-entalpia-arvot 0 J/ °C.

Keksinnön mukaisilla polymeereillä ovat rajaviskositeettiarvot suurempia kuin 1,5 dl/g ja edullisemmin suurempia kuin 2 dl/g.

Keksinnön mukaiselle polypropyleenille suoritettu ^{13}C-NMR-analyysi antaa tietoa polymeeriketjujen taktisuudesta, s.o. tertiääristen hiiliatomien konfiguraatioiden jakautumisesta.

Keksinnön mukaisten polymeerien rakenne on pääasiallisesti ataktinen. Kuitenkin todetaan, että syndiotaktisia diadeja (r) näyttää olevan lukuisampia kuin isotaktisia diadeja (m). Nimittäin, %(r) - %(m) > 0 ja, edullisesti, %(r) - %(m) > 5.

Bernoullianiteetti-indeksillä (B), joka määritellään seuraavasti:

$$B = 4\,[mm]\,[rr] / [mr]^2$$

on lähellä ykköstä olevia arvoja ja yleensä ne ovat välillä 0,8 - 1,2, edullisesti välillä 0,9 - 1,1.

Keksinnön mukaisen polypropyleenin rakenne näyttää olevan hyvin säännöllistä paikallisesti. Itse asiassa ^{13}C-NMR-analyysissä ei ole havaittavissa signaaleja, jotka koskevat sekvenssejä $(CH_2)n$, joissa $n \geq 2$. Yleensä sekvensseihin $(CH_2)n$, joissa $n \geq 2$, sisältyy vähemmän kuin 2 %, ja edullisesti vähemmän kuin 1 % CH_2-ryhmiä.

Keksinnön mukaiset polypropyleenit ovat liukoisia tavallisesti käytettyihin liuottimiin, kuten kloroformiin, heptaaniin, dietyylieetteriin ja tolueeniin.

Esillä olevan keksinnön mukaisiin propyleenipolymeereihin liittyy kiintoisia elastomeerisiä ominaisuuksia.

Keksinnön mukaisten polymeerien molekyylipainot (MW) ovat, sen ohella että ne ovat korkeita, jakautuneina melko rajoitettuihin alueisiin. Molekyylipainon jakautuman indeksiä kuvaa suhde M_w/M_n.

Niinpä esillä olevan keksinnön eräänä lisäkohteena on amorfinen propyleenipolymeeri, jolla on seuraavia ominaisuuksia:

(a) $[\eta] > 1$ dl/g;

(b) %(r) - %(m) > 0;

(c) vähemmän kuin 2 % CH_2-ryhmistä sisältyy sekvensseihin $(CH_2)_n$, joissa $n \geq 2$;

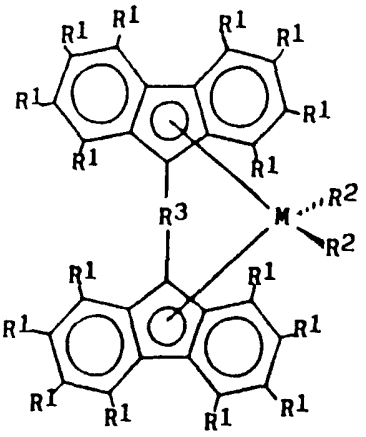
(d) $B = 1 \pm 0,2$;

(e) $M_w/M_n < 5$.

Keksinnön mukaisilla polymeereillä on edullisesti suhteen M_w/M_n arvot < 4; suhteen M_w/M_n arvot edullisemmin < 3.

Esillä olevan keksinnön mukaisia propyleenipolymeerejä voidaan valmistaa menetelmällä, joka on esillä olevan keksinnön lisäkohteena ja joka menetelmä käsittää propyleenin polymerointireaktion katalysaattorin läsnä ollessa, joka käsittää seuraavien yhdisteiden välisen reaktion tuotteen:

(A) yhdiste, jolla on kaava I



(I)

jossa substituentit R^1, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja, mahdollisesti kaksi vierekkäistä substituenttia R^1 voi muodostaa renkaan, jossa on 5 - 8 hiiliatomia, ja lisäksi substituentit R^1 voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;

M on Ti, Zr tai Hf;

substituentit R^2, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat halogeeniatomeja, -OH, -SH, R^1, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1_2$ tai PR^1_2, joissa R^1 on sellainen kuin edellä on määritelty;

ryhmä R^3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, $>GeR^1_2$, $>NR^1$ tai $>PR^1$, joissa R^1 on sellainen kuin edellä on määritelty, ja mahdollisesti, jos R^3 on $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$ tai $>GeR^1_2$, molemmat substituentit R^1 voivat muodostaa renkaan, jossa on 3 - 8 atomia; mahdollisesti reaktiotuotteena organo-metallisen alumiiniyhdisteen kanssa, jolla on kaava AlR^4_3, tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R_4, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat R^1 tai halogeeni, ja

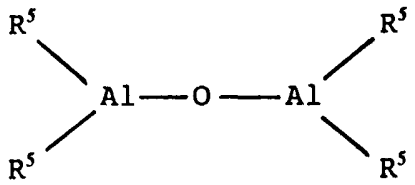
(B) alumoksaani, mahdollisesti sekoitettuna organometallisen alumiiniyhdisteen kanssa, jolla on kaava AlR^3 tai $Al_2R^4_3$, joissa substituentitR^4, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat sellaisia kuin edellä on määritelty, tai yksi tai useampi yhdiste, joka kykenee antamaan metalloseenialkyylikationin.

Komponenttina (B) käytettyä alumoksaania voidaan saada saattamalla keskenään reagoimaan vesi ja organo-metallinen alumiiniyhdiste, jolla on kaava AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat sellaisia kuin edellä on määritelty, sillä ehdolla, että ainakin yksi symboleista R^4 on jokin muu kuin halogeeni. Tässä tapauksessa ne saatetaan reagoimaan niin, että moolisuhteet Al/vesi ovat välillä noin 1:1 - 100:1.

Alumiinin ja metalloseeniyhdisteen metallin välinen moolisuhde on välillä noin 10:1 - noin 5 000:1, ja edullisesti välillä noin 100:1 - 4 000:1.

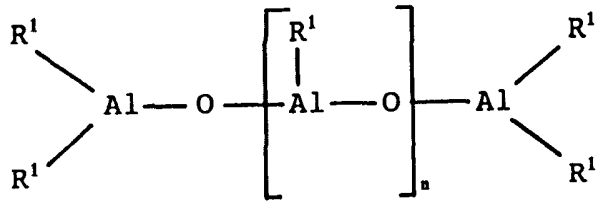
Erityisen sopivia kaavan (I) mukaisia metalloseeniyhdisteitä ovat ne, joissa M = Zr, substituentit R^1 ovat vetyatomeja, substituentit R^2 ovat kloori tai metyyliryhmiä, ja ryhmä R^3 on radikaali $>Si(CH_3)_2$, kuten esimerkiksi dimetyylisilaanidiyylibis(fluorenyyli)zirkoniumdikloridi.

Keksinnön mukaisessa katalysaattorissa käytetty alumoksaani on lineaarinen, haarautunut tai syklinen yhdiste, joka sisältää ainakin yhden ryhmän, joka on tyyppiä:

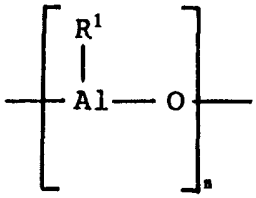


jossa substituentit R^5, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat R^1 tai ryhmä $-O-Al(R^5)_2$, ja mahdollisesti jokin R^5 voi olla halogeeni- tai vetyatomi.

Erityisesti on mahdollista käyttää alumoksaaneja, joilla on kaava:



kysymyksen ollessa lineaarisista yhdisteistä, joissa n on 0 tai välillä 1 - 40 oleva kokonaisluku, tai alumoksaaneja, joilla on kaava:



kysymyksen ollessa syklisistä yhdisteistä, joissa n on välillä 2 - 40 oleva kokonaisluku.

Radikaaleja R^1 ovat edullisesti metyyli, etyyli tai isobutyyli. Esimerkkejä alumoksaaneista, jotka ovat sopivia käytettäviksi esillä olevan keksinnön mukaan, ovat metyylialumoksaani (MAO) ja isobutyylialumoksaani (TIBAO).

Ei-rajoittavia esimerkkejä kaavan AlR_3 tai $Al_2R^4_6$ mukaisista alumiiniyhdisteistä ovat:

$Al(Me)_3$,	$Al(Et)_3$,	$AlH(Et)_2$,	$Al(iBu)_3$,
$AlH(iBu)_2$,	$Al(iHex)_3$,	$Al(C_6H_5)_3$,	$Al(CH_2C_6H_5)_3$,
$Al(CH_2CMe_3)_3$,	$Al(CH_2SiMe_3)_3$,	$Al(Me)_2iBu$,	$Al(Me)_2Et$,
$AlMe(Et)_2$,	$AlMe(iBu)_2$,	$Al(Me)_2iBu$,	$Al(Me)_2Cl$,
$Al(Et)_2Cl$,	$AlEtCl_2$,	$Al_2(Et)_3Cl_3$,	

joissa Me = metyyli, Et = etyyli, iBu = isobutyyli, iHex = isoheksyyli.

Edellä mainittujen alumiiniyhdisteiden joukosta ovat edullisia trimetyylialumiini ja tri-isobutyylialumiini.

Ei-rajoittavia esimerkkejä yhdisteistä, jotka kykenevät muodostamaan metalloseenialkyylikationin, ovat kaavan Y^+Z^- mukaiset yhdisteet, jossa kaavassa Y^+ on Brönstedin happo, joka kykenee antamaan protonin ja reagoimaan palautumattomasti kaavan (I) mukaisen metalloseenin substituentin R^2 kanssa, ja Z^- on yhteensopiva anioni, joka ei koordinoi, joka kykenee stabiloimaan aktiivisen katalysaattorilajin, joka on peräisin kahden yhdisteen reaktiosta ja joka on riittävän labiili, niin että se voidaan poistaa olefiinisesta substraatista. Anionissa Z^- on edullisesti yksi tai useampia booriatomeja. Anioni Z^- on edullisemmin anioni, jolla on kaava $BAr^{(-)}_4$, jossa substituentit Ar, jotka ovat samanlaisia tai toisistaan eroavia, ovat aryyliradikaaleja, kuten fenyyli, pentafluorifenyyli, bis(trifluorimetyyli)fenyyli. Erityisen edullinen on tetrakis-pentafluorifenyyliboraatti. Lisäksi voidaan sopivasti käyttää yhdisteitä, joilla on kaava BAr_3.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjä katalysaattoreita voidaan myös käyttää inerttisillä kantajilla. Näitä saadaan kerrostamalla metalloseenia (A), tai sen reaktiotuotetta komponentin (B) kanssa, tai komponenttia (B) ja sen jälkeen metalloseenia (A) inerttisille kantajille, kuten esimerkiksi piidioksidille, alumiinioksidille, styreeni-divinyylibentseenikopolymeereille tai polyetyleenille.

Näin saatua kiinteää seosta, yhdistettynä niin, että siihen on lisäksi lisätty alkyylialumiiniyhdistettä sellaisenaan tai, tarvittaessa, saatettaessa alustavasti reagoimaan veden kanssa, käytetään edullisesti kaasufaasipolymeroinnissa.

Propyleenin polymerointiprosessi edellä esitettyjen katalysaattorien läsnä ollessa voidaan suorittaa joko nes-

tefaasissa niin, että läsnä on tai ei ole inerttistä alifaattista tai aromaattista hiilivetyliuotinta, kuten heksaania tai tolueenia, tai kaasufaasissa.

Polymerointilämpötila on yleensä välillä 0 - 250 °C, erityisesti välillä 20 - 150 °C, ja erityisen edullisesti välillä 40 - 90 °C.

Polymeerien molekyylipainoa voidaan vaihdella muuttamalla vain polymerointilämpötilaa, katalysaattorikomponenttien tyyppiä tai konsentraatiota tai käyttämällä molekyylipainoa säätäviä aineita, kuten esimerkiksi vetyä.

Molekyylipainon jakautumaa voidaan vaihdella käyttämällä erilaisten metalloseeniyhdisteiden seoksia, tai suorittamalla polymerointi useissa vaiheissa, jotka eroavat polymerointilämpötilan ja/tai molekyylipainoa säätävän aineen konsentraatioiden osalta.

Polymeroinnin saannot riippuvat katalysaattorin metalloseenikomponentin puhtaudesta. Niinpä metalloseeniyhdisteitä voidaan käyttää sellaisenaan tai niille voidaan suorittaa puhdistuskäsittelyjä.

Katalysaattorin komponentit voidaan saattaa kosketukseen keskenään ennen polymerointia. Kontaktiaika on yleensä välillä 1 - 60 minuuttia, edullisesti välillä 5 - 20 minuuttia.

Seuraavat esimerkit esitetään keksinnön valaisemiseksi sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Karakterisointeja

Rajaviskositeetti[η] mitattiin tetrahydronaftaleenissa 135 °C:ssa.

Molekyylipainon jakautuma määritettiin GPC-analyysin avulla suoritettuna WATERS 150 -laitteella ortodikloribentseenissä 135 °C:ssa.

Differentiaaliskannauskalorimetri (DSC) -mittaukset suoritettiin toiminimen Perkin-Elmer Co. Ltd. DSC-7-laitteessa seuraavan menetelmän mukaan. Noin 10 mg näytettä kuumennettiin 200 °C:ssa skannausnopeuden ollessa 20 °C/

minuutti; näyte pidettiin 200 °C:ssa 5 minuuttia ja sen jälkeen se jäähdytettiin skannausnopeuden ollessa 20 °C/minuutti. Sen jälkeen suoritettiin toinen skannaus, joka vastasi 20 °C/minuutti ensimmäisen käsittelyn modaliteettien mukaan. Ilmoitetut arvot ovat niitä, jotka saatiin toisessa skannauksessa.

Polymeerien ^{13}C-NMR-analyysit suoritettiin Bruker AC200-kojeella arvolla 50,323 MHz, käyttämällä $C_2D_2Cl_4$:ää liuottimena (noin 300 mg polymeeriä liuotettuna 2,5 ml:aan liuotinta), 120 °C:ssa.

Fysikaalis-mekaanisia ominaisuuksia koskevat tiedot on määritetty seuraavassa esitettyjen menetelmien mukaan.

vetovälineistö	ASTM - D 412
vetomoduuli	ASTM - D 4065
vetolujuus myötörajalla	DIN - 53455-S3A
venymä myötörajalla	DIN - 53455-S3A
vetomurtolujuus	DIN - 53455-S3A
murtovenymä	DIN - 53455-S3A
Shore A -kovuus	ASTM - D 2240
sumeus	ASTM - D 1003

Esimerkki 1

Katalysaattorien synteesi

(A) Dimetyylibis(9-fluorenyyli)silaanin - $(CH_3)_2Si(Flu)_2$:n synteesi

Liuokseen, joka oli saatu liuottamalla 50 g (300 mmol) fluoreenia 350 ml:aan tetrahydrofuraania (THF) ja jota pidettiin samalla hämmentäen 0 °C:n lämpötilassa, lisättiin tipottain 2,5-molaarista n-butyylilitiumin heksaaniliuosta samalla kun lämpötila pysytettiin 0 °C:ssa. Sen jälkeen kun lisäys oli suoritettu loppuun, lämmitettiin liuos huoneen lämpötilaan ja sekoittamista jatkettiin 5 tuntia sen jälkeen kun kaasun kehittyminen oli lakannut.

Saatu liuos lisättiin sen jälkeen tipottain sekoitettuun liuokseen, joka oli saatu liuottamalla 19,4 g (0,15 mol) dimetyylidikloorisilaania 100 ml:aan THF:a, joka pysytettiin 0 °C:ssa lisäyksen aikana. Sen jälkeen kun lisäys oli suoritettu loppuun, lämmitettiin liuos huoneenlämpötilaan ja sekoittamista jatkettiin 14 tuntia.

Reaktio tukahdutettiin vedellä ja orgaaninen faasi koottiin ja kuivattiin $MgSO_4$:n avulla. Liuottimet poistettiin tyhjössä ja kootut kiinteät aineet kiteytettiin uudelleen heksaanista, jolloin saatiin 37 g (63 %) dimetyylibis(9-fluorenyyli)silaania.

(B) Dimetyylisilaanidiyylibis(9-fluorenyyli)zirkoniumdikloridin - $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$:n synteesi

Liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 8,5 g (21,9 mmol) kohdassa (A) saatua $(CH_3)_2Si(Flu)_2$ 150 ml:aan dietyylieetteriä (Et_2O), ja joka pidettiin 0 °C:n lämpötilassa samalla nopeasti sekoittaen, lisättiin 32,5 ml 1,4-molaarista metyylilitiumin liuosta Et_2O:ssa. Sen jälkeen kun lisäys oli suoritettu loppuun, lämmitettiin seos huoneenlämpötilaan ja sekoittamista jatkettiin 5 tuntia sen jälkeen kun kaasun kehittyminen oli lakannut. Saatu suspensio jäähdytettiin -78 °C:seen ja sen jälkeen se lisättiin nopeasti sekoitettuun lietteeseen, joka sisälsi 5,1 g $ZrCl_4$ (21,9 mmol) 150 ml:ssa pentaania ja joka myös pysytettiin -78 °C:ssa. Sen jälkeen kun lisäys oli suoritettu loppuun, lämmitettiin reaktioseos hitaasti huoneen lämpötilaan ja sekoittamista jatkettiin 17 tuntia. Liuottimet poistettiin sen jälkeen suodattamalla ja kootut kiinteät aineet pestiin Et_2O:lla ja sen jälkeen pentaanilla. Kirkkaanpunainen kompleksi kuivattiin vapaasti valuvaksi jauheeksi tyhjössä huoneenlämpötilassa, jolloin saannoksi saatiin 13,1 g $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$.

(C) Metyylialumoksaani (MAO)

Kaupallinen (Witco, molekyylipaino MW 1 400) MAO:n 30 %:inen tolueeniliuos kuivattiin tyhjössä kuiviin, jol-

loin saatiin lasimaista ainetta, joka murskattiin hienoksi ja sen jälkeen käsiteltiin tyhjössä siksi kunnes kaikki haihtuvat aineet olivat poistuneet (4 - 6 tuntia, 0,1 mmHg, 40 - 50 °C), jolloin jäljelle jai valkoista, vapaasti valuvaa jauhetta.

Esimerkki 2

Propyleenin polymerointi

Yhden litran lasiseen Büchin autoklaaviin, joka oli varustettu vaipalla, ruuvimaisella sekoittajalla ja lämpövastuksella, joka oli yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätämiseksi, kaasut oli poistettu $AliBu_3$:n heksaaniliuoksella ja kuivaus oli suoritettu tyhjössä typpivirran alaisena, lisättiin 0,4 litraa n-heksaania (puhdistettu johtamalla se alumiinioksidipylväiden läpi) ja lämpötila kohotettiin 50 °C:seen.

Katalysaattoriliuos valmistettiin seuraavalla tavalla: 15,8 mg esimerkissä 1 (B) valmistettua metalloseenia ja 229,3 mg MAO liuotettiin 10 ml:aan tolueenia. 3,8 mg tätä liuosta siirrettiin 20 ml:aan tolueenia, joka sisälsi 1,043 mg MAO, ja tämä liuos ruiskutettiin autoklaaviin propyleenivirran alaisena. Autoklaavi paineistettiin 4 baarin absoluuttiseen paineeseen propyleenillä ja polymerointia suoritettiin 90 minuuttia.

Metanolissa suoritetun koaguloinnin ja kuivauksen jälkeen erotettiin 49 g kiinteätä ja läpikuultavaa polypropyleenia, jonka rajaviskositeetti oli 1,41 dl/g. GPC-analyysi antoi seuraavat arvot: M_w = 200 000; M_w/m_n = 3,5. Metyyliryhmien signaalin $_{13}$C-NMR-analyysi antoi seuraavan triadikoostumuksen: %mm = 16,9; %mr = 48,5; %rr = 34,6; %r - %m = 17,7; B = 0,99. Sekvenssejä $(CH_2)_n$ koskevia signaaleja , joissa $n \geq 2$, ei todettu. Differentiaalinen skannauskalorimetri (DSC) -mittaukset eivät osoittaneet mitään havaittavaa huippua, joka johtuisi sulamis-entalpiasta (ΔH_f). Fysikaalis-mekaanisten karakterisointien tulokset esitetään taulukossa 1.

Esimerkki 3

Propyleenin polymerointi

480 g propyleeniä panostettiin 1,4 litran vaipalla varustettuun, ruostumatonta terästä olevaan autoklaaviin, joka oli varustettu magneettisesti käytetyllä sekoituslaitteella, 35 ml:n ruostumatonta terästä olevalla pienellä pullolla ja lämpövastuksella, joka oli yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätämiseksi, ja kuivattu etukäteen 70 °C:ssa propyleenivirrassa. Autoklaavi lämmitettiin sen jälkeen termostaattia käyttäen 40 °C:seen.

11,5 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 1,5 g esimerkissä 1 (B) kuvatulla tavalla valmistettua $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$ ja 326 mg esimerkistä 1 (C) saatua MAO:ta, sekoitettiin 5 minuuttia huoneen lämpötilassa ja sen jälkeen ruiskutettiin autoklaaviin propyleenin paineen avulla pienen, ruostumatonta terästä olevan pullon kautta, lämpötila kohotettiin nopeasti 50 °C:seen ja polymerointi suoritettiin vakiolämpötilassa 1 tunnin kuluessa.

Tällöin saatiin 21 g kiinteätä, läpikuultavaa, amorfista polypropyleeniä. Tämän tuotteen rajaviskositeetti on 2,28 dl/g ja se on täysin liukoinen lämpimään $CHCl_3$:een. GPC-analyysi antoi seuraavat arvot: M_w = 377 000 ja M_w/M_n= 2,64. Metyylisignaalien ^{13}C-NMR-analyysi antoi seuraavan diadikoostumuksen: %mm = 19,4; %mr = 48,6; %rr = 32,0; %r - %m = 12,6; B = 1,05. Sekvenssejä $(CH_2)n$, joissa $n \geq 2$, koskevia signaaleja ei todettu. Differentiaalinen skannauskalorimetri (DFC) -mittaukset eivät osoittaneet mitään havaittavaa huippua, joka johtuisi sulamis-entalpiasta (ΔH_f).

Taulukko 1

Esimerkki	Vetovälineistö		Vetomoduuli (MPa)	Vetoluujuus myötörajalla (MPa)	Venymä myötörajalla (%)	Vetomurtolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Kovuus (°Shore) A	Sumeus (%)
	50%	100%							
2	20	44	7,8	0,89	160	>0,6	>1000	50	69,6

Patenttivaatimukset

1. Amorfinen propyleenipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on suoraan saatavissa propyleenin polymerointireaktiosta ja sillä on seuraavat ominaisuudet:

(a) rajaviskositeetti $[\eta] > 1$ dl/g;

(b) syndiotaktisten diadien (r) %-määrä - isotaktisten diadien (m) %-määrä > 0;

(c) alle 2 % CH_2-ryhmistä sisältyy sekvensseihin $(CH_2)_n$, joissa $n \geq 2$; ja

(d) bernoullianiteetti-indeksi (B) = 1 ± 0,2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen amorfinen propyleenipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen rajaviskositeetti $[\eta] > 1,5$ dl/g.

3. Amorfinen propyleenipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sillä on seuraavat ominaisuudet:

(a) rajaviskositeetti $[\eta] > 1$ dl/g;

(b) syndiotaktisten diadien (r) %-määrä - isotaktisten diadien (m) %-määrä > 0;

(c) alle 2 % CH_2-ryhmistä sisältyy sekvensseihin $(CH_2)_n$, joissa $n \geq 2$;

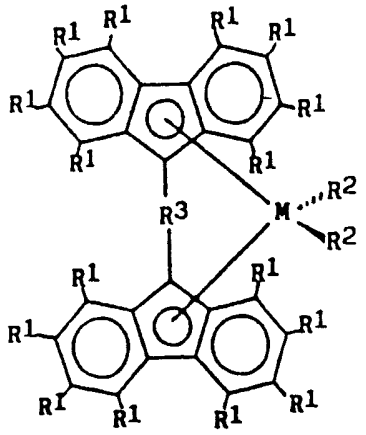
(d) bernoullianiteetti-indeksi (B) = 1 ± 0,2; ja

(e) $M_w/M_n < 5$.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen amorfinen propyleenipolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen rajaviskositeetti $[\eta] > 1,5$ dl/g.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen amorfisen propyleenipolymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää propyleenin polymerointireaktion katalysaattorin läsnä ollessa, joka on seuraavien yhdisteiden välisen reaktion tuote:

(A) yhdiste, jolla on kaava (I)



jossa substituentit R^1, jotka ovat samanlaisia tai erilaisia, ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, mahdollisesti kaksi vierekkäistä substituenttia R^1 voi muodostaa renkaan, jossa on 5 - 8 hiiliatomia, ja lisäksi substituentit R^1 voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;

M on Ti, Zr tai Hf;

substituentit R^2, jotka ovat samanlaisia tai erilaisia, ovat halogeeniatomeja tai OH-, SH-, R^1-, OR^1-, SR^1-, NR^1_2- tai PR^1_2-ryhmiä, joissa R^1 on edellä määritelty;

ryhmä R^3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, $>GeR^1_2$, $>NR^1$ tai $>PR^1$, joissa R^1 on edellä määritelty, ja mahdollisesti, jos R^3 on $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$ tai $>GeR^1_2$, molemmat substituentit R^1 voivat muodostaa renkaan, jossa on 3 - 8 atomia;

(B) alumoksaani, tai yksi tai useampi yhdiste, joka kykenee antamaan metalloseenialkyylikationin.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (I) mukainen yhdiste saatetaan reagoimaan etukäteen organo-metallisen alumiiniyhdisteen kanssa, jolla on kaava AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka ovat samanlaisia tai erilaisia, ovat R^1 tai halogeeni.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumoksaani sekoitetaan organometallisen alumiiniyhdisteen kanssa, jolla on kaava AlR^3 tai $Al_2R^4{}_3$, joissa substituentit R^4, jotka ovat samanlaisia tai erilaisia, ovat edellä määriteltyjä.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste, joka kykenee muodostamaan metalloseenialkyylikationin, on yhdiste, jolla on kaava Y^+Z^-, jossa Y^+ on Brönstedin happo, joka kykenee antamaan protonin ja reagoimaan palautumattomasti kaavan (I) mukaisen metalloseenin substituentin R^2 kanssa, ja Z^- on yhteensopiva anioni, joka ei koordinoi, joka kykenee stabiloimaan kahden yhdisteen reaktiosta syntyneen aktiivisen katalysaattorilajin, ja joka on riittävän labiili, niin että se voidaan poistaa olefiinisesta substraatista.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioni Z^- käsittää yhden tai useamman booriatomin.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori käsittää tuotteen, joka on saatu dimetyylisilaanidiyylibis(fluorenyyli)-zirkoniumdikloridin ja metyylialumoksaanin tai isobutyylialumoksaanin välisestä reaktiosta.

Patentkrav

1. Amorf propylenpolymer, k ä n n e t e c k n a d av att den kan erhållas direkt från propylenpolymerisationsreaktionen och att den omfattar följande egenskaper:

(a) gränsviskositet $[\eta] > 1$ dl/g;

(b) %-mängden syndiotaktiska diader (r) - %-mängden isotaktiska diader (m) > 0;

(c) mindre än 2 % av CH_2-grupperna ingår i sekvenserna $(CH_2)_n$, där $n \geq 2$; och

(d) Bernoullianitet-index (B) = $1 \pm 0,2$.

2. Amorf propylenpolymer enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att dess gränsviskositet är $[\eta] > 1,5$ dl/g.

3. Amorf propylenpolymer, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar följande egenskaper:

(a) gränsviskositet $[\eta] > 1$ dl/g;

(b) %-mängden syndiotaktiska diader (r) - %-mängden isotaktiska diader (m) > 0;

(c) mindre än 2 % av CH_2-grupperna ingår i sekvenserna $(CH_2)_n$, där $n \geq 2$;

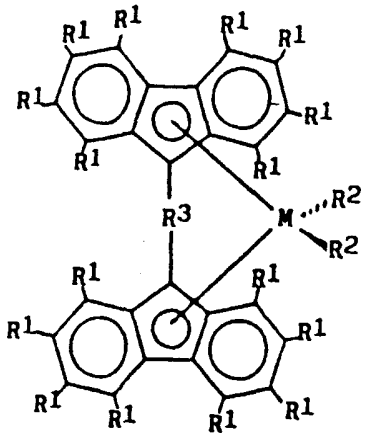
(d) Bernoullianitet-index (B) = $1 \pm 0,2$; och

(e) $M_w/M_n < 5$.

4. Amorf propylenpolymer enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d av att dess gränsviskositet är $[\eta] > 1,5$ dl/g.

5. Förfarande för framställning av en amorf propylenpolymer enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att förfarandet omfattar en propylenpolymerisationsreaktion i närvaro av en katalysator, som är en reaktionsprodukt mellan följande föreningar:

(A) en förening med formeln (I)



där substituenter R^1, som är identiska eller olika, är väteatomer, C_{1-20}-alkylradikaler, C_{3-20}-cykloalkylradikaler, C_{2-20}-alkenylradikaler, C_{6-20}-arylradikaler, eventuellt kan två intill varandra belägna substituenter R^1 bilda en ring med 5-8 kolatomer, och dessutom kan substituenterna R^1 innefatta Si- eller Ge-atomer;

M är Ti, Zr eller Hf;

substituenter R^2, som är identiska eller olika, är halogenatomer eller OH-, SH-, R^1-, OR^1-, SR^1-, NR^1_2- eller PR^1_2-grupper, där R^1 är såsom ovan definierats;

gruppen R^3 är vald bland en grupp som omfattar $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, $>GeR^1_2$, $>NR^1$ eller $>PR^1$, där R^1 är såsom ovan definierats, och eventuellt, ifall R^3 är $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$ eller $>GeR^1_2$, kan båda substituenterna R^1 bilda en ring med 3-8 atomer;

(B) alunoxan eller en eller flera föreningar som förmår ge en metallocenalkylkatjon.

6. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att en förening med formeln (I) bringas att reagera på förhand med en organo-metallisk aluminium-förening med formeln AlR^4_3 eller $Al_2R^4_6$, där substituenter R^4, som är identiska eller olika, är R^1 eller halogen.

7. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att alunoxan blandas med en organometallisk aluminiumförening med formeln AlR^3 eller $Al_2R^4_3$, där substituenter R^4, som är identiska eller olika, är såsom ovan definierats.

8. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen som förmår bilda en metallocenalkylkatjon är en förening med formeln Y^+Z^-, där Y^+ är Brönsted-syra, som förmår ge en proton och reagera irreversibelt med en substituent R^2 av metallocen enligt formeln (I), och Z^- är en kompatibel anjon, som inte koordinerar, som förmår stabilisera den aktiva katalysatorart som uppkommit av reaktionen mellan två föreningar och som är tillräckligt labil så att den kan avlägsnas från ett olefiniskt substrat.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av att anjonen Z^- omfattar en eller flera boratomer.

10. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d av att katalysatorn omfattar en produkt som erhållits från reaktionen mellan dimetylsilandiylbis(fluorenyl)zirkoniumdiklorid och metylalunoxan eller isobutylalunoxan.