

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 942744 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **942744**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F 17/00
C07F 7/08
C08F 4/658
C08F 4/02
C07C 13/28
C08F 4/65 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.06.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.12.1994**

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

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

11.06.1993 US 075712 17.11.1993 US 154224

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Alt, Helmut G., Bayreuth, SAKSA, (DE)
2 •Patsidis, Konstantinos, Bayreuth, SAKSA, (DE)
3 •Welch, Bruce M., Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Geerts, Rolf Leonard, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •Peifer, Bernd, Bayreuth, SAKSA, (DE)
6 •Palackal, Syriac J., Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
7 •Fahey, Darryl R., Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
8 •Deck, Harold R., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Metalloseeneja ja siihen liittyviä menetelmiä
Metallocener och förfaranden anslutna därtill

Metalloseenejä ja menetelmiä niiden aikaansaamiseksi ja niiden käyttämiseksi

5

Tämä patenttihakemusjulkaisu liittyy julkaisujen EP-A-524 624 ja EP-A-512 554 aihepiireihin, joiden julkaisujen patenttiselitykset on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säädösten nojalla.

10

Keksinnön ala

Keksintö liittyy metalloseenikoostumukseen, menetelmään tämän koostumuksen valmistamiseksi ja menetelmään tämän koostumuksen käyttämiseksi. Keksintö liittyy myös metalloseenien valmistamiseen soveltuviin orgaanisiin yhdisteisiin.

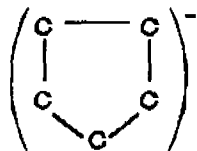
15

Keksinnön tausta

Vuonna 1951 tehdyn ferroseenin löytämisen jälkeen on valmistettu useita metalloseenejä yhdistämällä anioneja, joilla on syklopentadienyyli-rakenne, useisiin erilaisiin siirtymä-

20

metalleihin. Tässä keksinnössä termi "syklopentadienyyli-rakenne" tarkoittaa rakennetta, joka on seuraava.



25

Tällainen "syklopentadienyyli-rakenne" voidaan valmistaa lisäämällä useita erilaisia metallialkyylejä syklopentadieniin ja "syklopentadienityyppisiin" yhdisteisiin.

30

Tässä keksinnössä "syklopentadienityyppinen yhdiste" tarkoittaa syklopentadienirakenteen sisältäviä yhdisteitä. Esimerkkeihin syklopentadienityyppisistä yhdisteistä kuulu-

vat substituoimaton syklopentadieeni, substituoimaton indeeni, substituoimaton tetrahydroindeeni, substituoimaton fluoreeni ja näiden yhdisteiden substituoituneet muodot.

5 Monien syklopentadienityyppisten metalloseenien on havaittu olevan käyttökelpoisia katalyyttijärjestelmissä olefiinien polymeroimiseksi. Tällä alalla on tehty se huomio, että tällaisten syklopentadienyylytyyppisten metalloseenien kemiallisessa rakenteessa olevilla muutoksilla voi olla
10 merkittäviä vaikutuksia metalloseenin soveltuvuuteen polymerointikatalyyttiksi. Esimerkiksi syklopentadienyylytyyppisten ligandien koon ja niissä olevien substituutoiden on havaittu vaikuttavan katalyytin aktiivisuuteen, katalyytin stereoselektiivisyyteen, katalyytin pysyvyyteen ja
15 tulokseksi saatavan polymeerin muihin ominaisuuksiin; eri substituenttien vaikutukset ovat kuitenkin suurelta osin empiiristä tietoa, mikä tarkoittaa sitä, että on suoritettava kokeita sen määrittämiseksi, mikä vaikutus juuri tietyllä muutoksella on tietyn tyyppiseen syklopentadienyylytyyppiseen metalloseeniin. Joitakin esimerkkejä joistakin syklopentadienyylytyyppisistä metalloseeeneista on kuvattu
20 US-patenttijulkaisuissa nro 4 530 914; 4 809 561; ja 4 892 851, joiden patenttiselitykset on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säädösten nojalla.

25 Aiemmin suurin osa polymeroinnin kehitystyöstä on tehty käyttäen homogeenisiä, toisin sanoen liukoisia, metalloseenejä eikä niinkään heterogeenisiä järjestelmiä, joissa metalloseeni on liukenematon polymeroinnin aikana. Monia teollisia sovellutuksia varten olisi kuitenkin haluttua saada liukenemattoman kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenimuotoja, jotka säilyttävät kuitenkin aktiivisuutensa polymerointikatalyytteinä.

30 On myös nähtävissä, että tällaisilla heterogeenisillä katalyyteillä saattaisi olla muita käyttömuotoja. Koostumuksia voitaisiin esimerkiksi mahdollisesti käyttää katalyytteinä

vedytykseen, alkeenen epoksidointiin, alkeenen isomerointiin, ketonien pelkistämiseen, alkeenen stereoselektiiviseen polymerointiin, sekä reagenssina koboltin välityksellä tapahtuviin stereoselektiivisiin reaktioihin, alkyylititaaniyhdisteiden additioreaktioihin aldehydien kanssa ja allyyliamiinien muodostamiseen.

Tämän keksinnön kohteena on edellä olevan perusteella saattaa käyttöön menetelmiä tällaisten heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi. Vielä yhtenä kohteena on saattaa käyttöön uusia orgaanisia yhdisteitä, jotka soveltuvat käytettäväksi metalloseenien valmistuksessa.

Yhtenä tämän keksinnön kohteena on siten saattaa käyttöön tiettyjä uusia orgaanisia yhdisteitä, joihin kuuluu sillan sisältäviä ligandeja ja metalloseenejä. Toisena tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön menetelmä uusien orgaanisten yhdisteiden valmistamiseksi, joihin kuuluvat sillan sisältävät ligandit ja metalloseenit. Vielä yhtenä tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön kantaja-aineiden pinnalle valmistettuja sillan sisältäviä ligandeja ja metalloseenejä. Vielä yhtenä tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön menetelmä kantaja-aineiden pinnalle valmistettujen sillan sisältävien ligandien ja metalloseenien valmistamiseksi. Vielä yhtenä tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön polymerointikatalyyttejä, joissa käytetään kantaja-aineiden pinnalle valmistettuja metalloseenejä. Vielä yhtenä tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön menetelmiä olefiinien polymeroimiseksi, joissa käytetään kantaja-aineiden pinnalle valmistettuja metalloseenikatalyyttijärjestelmiä. Vielä yhtenä tämän keksinnön kohteena on saattaa käyttöön tällaisia kantaja-aineiden pinnalle valmistettuja metalloseenikatalyyttejä käyttäen valmistettuja polymeerejä.

Keksinnön yhteenveto

Tämän keksinnön mukaisesti siitä saadaan käyttöön menetelmä kantaja-aineen pinnalle valmistetun syklopentadieeni-tyyppisen yhdisteen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että saatetaan aktiivisen halogeenin sisältävä syklopentadieenityyppinen yhdiste kosketukseen epäorgaanisen kantaja-aineen kanssa, jonka pinnassa on hydroksyyli-ryhmä. Tämän keksinnön mukaisesti siitä saadaan käyttöön myös menetelmä kantaja-aineen pinnalle valmistetun metalloseenin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että saatetaan kantaja-aineen pinnalla oleva syklopentadieenityyppinen yhdiste reagoimaan siirtymämetalliyhdisteen kanssa sopivissa olosuhteissa mainitun kantaja-aineen pinnalla olevan metalloseenin muodostamiseksi.

15

Tämän keksinnön mukaisesti siitä saadaan käyttöön vielä edellisten lisäksi menetelmä sellaisten sillan sisältävien syklopentadieenityyppisten ligandien valmistamiseksi, joissa on silta, jossa on ainakin yksi tyydyttymättömän olefiini-ryhmän sisältävä haara. Tästä keksinnöstä saadaan myös käyttöön näiden ligandien metalloseenejä. Vielä yhden tämän keksinnön sovellutusmuodon mukaisesti siitä saadaan käyttöön menetelmä sellaisten sillan sisältävien syklopentadieenityyppisten ligandien valmistamiseksi, joissa on silta, jossa on ainakin yksi aktiivisen halogeenin sisältävä haara. Keksinnöstä saadaan myös käyttöön sitä käyttäen aikaansaatuja uusia ligandeja ja näistä valmistettuja kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenejä.

20

25

30

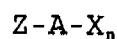
Vielä yhden tämän keksinnön kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenejä, joissa ainakin kaksi sellaista metalloseeniä, joiden aktiivisuudet ovat erilaiset, on kumpikin erikseen liitetty epäorgaaniseen kantaja-aineeseen, jonka pinnassa on hydroksiryhmiä.

35

Vielä yhden tämän keksinnön sovellutusmuodon mukaan siitä saadaan käyttöön menetelmä olefiinin polymeroimiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että olefiini saatetaan kosketukseen olefiinin polymerointiin soveltuvissa olosuhteissa koostumuksen kanssa, joka käsittää edellä kuvatulla tavalla valmistetun tämän keksinnön mukaisen sillan sisältävän ja kantaja-aineen pinnalla olevan metalloseenin, ja tämä tapahtuu vaihtoehtoisesti käyttäen sopivaa aktivaattoria. Vielä yhden tämän keksinnön mukaisen sovellutusmuodon mukaan siitä saadaan käyttöön tällaista polymerointimenetelmää käyttäen aikaansaatu polymeerituote.

Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Tähän keksintöön soveltuvat käytettäväksi useat erilaiset syklopentadieenityyppiset yhdisteet, joissa on aktiivisia halogeeneja. Näihin kuuluvat sillan sisältävät syklopentadieeniyhdisteet, joissa kaksi syklopentadieenityyppistä yhdistettä on liittynyt toisiinsa sillalla, jossa on aktiivinen halogeeni, sekä sellaiset syklopentadieeniyhdisteet, joissa ei ole siltaa ja joissa syklopentadieenityyppisessä yhdisteessä on ryhmä, jossa on aktiivinen halogeeni. Esimerkkeihin viimeksi mainituista kuuluvat yhdisteet, joilla on kaava



jossa Z on syklopentadieenityyppinen ryhmä; A on Si, Ge, Sn; ja X on vety, jokin hydrokarbyyliryhmä tai jokin halogeeni; jossa ainakin yksi ryhmistä X on halogeeni ja n on luku, joka täyttää A:n jäljellä olevan valenssin. Hydrokarbyyliryhmät ovat muita kuin syklopentadieenityyppisiä ryhmiä ja niissä on tavallisesti 1 - 8 hiiliatomia. Joihinkin erityisiin esimerkkeihin näistä yhdisteistä kuuluvat syklopentadienyylidimetyylisilyylikloridi, fluorenyylidimetyylisilyylikloridi, indenyylidimetyylisilyylikloridi, fluorenyylietyylikloridi, fluorenyylidimetyylimetyylikloridi, fluorenyylimetyleenikloridi, fluorenyylidifenyyliagermaani-

5 kloridi, fluorenyyliidifenyyliitinakloridi, fluorenyyli-
silyylitrikloridi, fluorenyyligermaanitrikloridi,
fluorenyylimetyyligermaanidikloridi ja muut näitä vastaavat
yhdisteet, mukaan lukien sellaiset yhdisteet, joissa syklo-
pentadieenityyppinen ryhmä sisältää yhden tai useamman subs-
tituentin. Tässä keksinnössä edulliset aktiiviset halogeenit
ovat silyylihalogenideja.

10 Sellaisia syklopentadieenityyppisiä yhdisteitä, joissa ei
ole siltaa, voidaan valmistaa käyttäen edellä mainituissa
julkaisuissa EP-A-524 624 ja EP-A-512 554 selitettyjä ylei-
siä suoritustapoja, joiden julkaisujen patenttiselitykset on
liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säädösten
nojalla.

15 Esimerkkeihin sillan sisältävistä ligandeista sisältyvät
sellaisen kaavan $Z-R'-Z$ mukaiset yhdisteet, joissa Z voi
olla kummassakin tapauksessa samanlainen tai erilainen
substituoitu tai substituuton syklopentadieenityyppinen
20 ryhmä ja R' on yhdisteen rakenteeseen kuuluva silta, joka
liittää nämä kaksi Z:ää toisiinsa, ja R' on ainakin yhden
aktiivisen halogeenin sisältävä ryhmä. Joitakin tällaisia
sillan sisältäviä ligandeja voidaan valmistaa käyttäen
julkaisuissa EP-A-512 554 ja EP-A-524 624 selitettyjä ylei-
25 siä menetelmiä.

Syklopentadieenityyppisen yhdisteen alkalimetallisuola
voidaan saattaa esimerkiksi reagoimaan sellaisen sillan
prekursoriyhdisteen $X-R'-X$ kanssa, jossa X on kummassakin
30 tapauksessa halogenidi ja jossa R' sisältää ainakin yhden
aktiivisen halogenidin, joko sillan sisältävän bis-syklo-
pentadienyyliityyppisen yhdisteen aikaansaamiseksi tai sel-
laisen mono-syklopentadienyyliityyppisen yhdisteen aikaan-
saamiseksi, jolla on kaava $Z-R'-X$, joka saatetaan sitten
35 reagoimaan erilaisen Z-ryhmän sisältävän yhdisteen alkali-
metallisuolan kanssa sellaisen sillan sisältävän yhdisteen
aikaansaamiseksi, jolla on kaava $Z-R'-Z$, jossa nämä Z:t ovat

kummassakin tapauksessa erilaiset. Esimerkkeihin X-R'-X-yhdisteistä kuuluvat Si:n, Ge:n ja Sn:n trihalogenoidut yhdisteet.

5 Joihinkin erityisiin esimerkkeihin silyyllisillan sisältävis-
tā ligandeista, joissa on aktiivinen halogeeni, kuuluvat
esimerkiksi 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloori-
silaani, bis(9-fluorenyyli)fenyylikloorisilaani, 1-syklo-
pentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaani, bis(9-
10 fluorenyyli)fenyylikloorisilaani, 1-syklopentadienyyli-9-
fluorenyylimetyylikloorisilaani, bis(9-fluorenyyli)fenyyli-
kloorisilaani, 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyyli-
kloorisilaani, bis(9-fluorenyyli)fenyylikloorisilaani ja
bis(2,8-difluori-9-fluorenyyli)metyylikloorisilaani.

15

Erityisen edullisessa sovellutusmuodossa ligandissa Z-R'-Z
olevassa sillassa R' on haara, joka suuntautuu ulospäin
kahdenarvoisesta R'-ryhmästä ja joka haara sisältää halo-
geenisilyyliryhmän. Haara voisi olla tyypillisesti 2 -
20 12-hiiliatominen, ja tavallisemmin 2 - 5-hiiliatominen
alkyylihaara. Joihinkin esimerkkeihin tällaisista halo-
genoiduista haaroituneen sillan sisältävistä yhdisteistä
kuuluvat 2-(bis-9-fluorenyyli-metyylisilyyli)-1-trikloori-
silyylietaani; 1-klooridimetyylisilyyli-5-syklopentadienyy-
25 li-5-(9-fluorenyyli) heksaani; ja 5-syklopentadienyyli-5-(9-
fluorenyyli)-1-trikloorisilyyliheksaani.

25

30

Sellaisen sillan sisältäviä ligandeja, joissa on halogenoitu
haara, voidaan valmistaa halogenoimalla, toisin sanoen
klooraamalla tai hydrosilyloimalla sopiva sillan sisältävä
ligandi, jossa on tyydyttämättömän olefiiniryhmän sisältävä
haara. Esimerkkeihin tällaisista sillan sisältävistä yhdis-
teistä kuuluvat sellaiset yhdisteet, joissa R'-sillassa on
haara, jolla on kaava $R''_2C=CH-(R''')_n-$, jossa R''' on 1 -
35 10-hiiliatominen hydrokarbyyliryhmä, n on 1 tai 0 ja R'' on
kussakin tapauksessa samanlainen tai toisista poikkeava ja
se on jokin 1 - 10-hiiliatominen hydrokarbyyliryhmä tai

35

vety. Yhdestä tämän keksinnön sovellutusmuodoista saadaan käyttöön näitä sellaisen sillan sisältäviä syklopentadienyyliyhdisteitä, joissa on olefiininen haara.

5 Tällaisia olefiinisen haaran sisältäviä ligandeja voidaan valmistaa saattamalla olefiininen dihalogeenisilaani reagoimaan sopivan syklopentadieenityyppisen yhdisteen alkali-

10 metallisuolan kanssa sellaisen yhdisteen aikaansaamiseksi, jolla on kaava $Z-R'-Z$, jossa Z on kummassakin tapauksessa samanlainen, tai vaihtoehtoisesti ensimmäisessä vaiheessa muodostettavan sellaisen kaavan $Z-R'-X$ mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, jossa X on halogeeni, ja saattamalla sitten tämä yhdiste reagoimaan toisen erilaisen syklopentadieenityyppisen yhdisteen alkalimetallisuolan kanssa sellaisen

15 kaavan $Z-R'-Z$ mukaisen yhdisteen muodostamiseksi, jossa nämä kaksi Z :ää ovat erilaiset. Tällaisia reaktioita voidaan suorittaa käyttäen olosuhteita, jotka ovat tyypiltään US-patenttijulkaisussa 5 191 132 kuvattuja olosuhteita muistut-

20 tavia. Tulokseksi saadut olefiinisen haaran sisältävät ligandit voidaan sitten saattaa reagoimaan kloorisilaanien tai kloorialkyyilisilaanien kanssa sellaisten haaroittuneen sillan sisältävien ligandien aikaansaamiseksi, joissa haara sisältää aktiivisen terminaalisen halogeenin. Hydro-

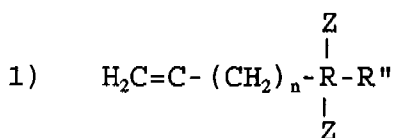
25 silyointireaktio voidaan suorittaa käyttäen olosuhteita, jotka ovat julkaisussa Speier, J.L., Adv. Organomet. Chem. 17 (1979) sivut 407-409 kuvattujen olosuhteiden mukaiset.

Vaihtoehtoinen menetelmä olefiinisesti haaroittuneen sillan sisältävän ligandin muodostamiseksi käsittää sen, että saatetaan sellainen karbonyyliyhdiste, jossa on tyydyttymätön olefiiniryhmä, reagoimaan syklopentadieenin kanssa pyrrolidiinin ja metanolin läsnäollessa alkenyyliifulveenin aikaansaamiseksi, joka saatetaan sitten reagoimaan syklopentadieeniyhdisteen, kuten esimerkiksi fluorenyylin, alkalimetallisuolan kanssa tyydyttymättömän haaroittuneen

30 sillan sisältävän ligandin aikaansaamiseksi, joka sisältää kaksi syklopentadienyyliyhdistettä ryhmää, toisin sanoen

fluorenyylin ja syklopentadienylin. 5-hekseeni-2-oni voidaan esimerkiksi saattaa reagoimaan syklopentadieenin kanssa käyttäen menetelmää, joka muistuttaa julkaisussa Stone, et al., J. Org. Chem. 49 (1984) 1849, kuvattua menetelmää, 6-(3-butenyyli)-6-metyylifulveenin aikaansaamiseksi, joka voitaisiin sitten saattaa reagoimaan fluorenyyllitiumin kanssa ja hydrolysoida tuote myöhemmin 5-syklopentadienyli-5-(9-fluorenyyli)-1-hekseenin aikaansaamiseksi. Terminaalinen alkenyyli-ryhmä voidaan tämän jälkeen hydrosilyoida edellisessä kappaleessa kuvatulla tavalla.

Tässä keksinnössä nähdään siten mahdolliseksi saada aikaan sellaisia terminaalisen vinyyliryhmän sisältäviä haaroittuneita ligandeja, jotka sisältävät sillan ja joilla on kaava



jossa n on tyypillisesti alueella 0 - 10 oleva luku, R on Si, Ge, C tai Sn; R'' on vety tai jokin tyypillisesti 1 - 10-hiiliatominen alkyyliryhmä tai jokin tyypillisesti 6 - 10-hiiliatominen aryyli-ryhmä. Tässä keksinnössä nähdään siten myös mahdolliseksi saada aikaan tällaisen terminaalisen vinyyliryhmän sisältävien yhdisteiden halogenointi- ja hydrosilyointireaktiotuotteita, sekä tällaisia terminaalisia vinyyliryhmiä sisältävien yhdisteiden metalloiseeneja.

Näitä sellaisten ligandien metalloiseeneja, joissa on tyydyttymättömän olefiiniryhmän sisältävä haaroittunut silta, voidaan valmistaa saattamalla haaroittuneen sillan sisältävä bis-syklopentadienyylityyppinen ligandi reagoimaan alkali-metallialkyylin kanssa kahdenarvoisen ligandisuolan aikaansaamiseksi, joka saatetaan sitten reagoimaan siirtymä-metalliyhdisteen kanssa metalloseenin aikaansaamiseksi, käyttäen tällä alalla yleisesti tunnettuja menetelmiä täl-

laisten metalloseenien valmistamiseksi. Näitä kysymyksiä on käsitelty esimerkiksi julkaisussa EP-A-524 624.

Epäorgaanisiin kantaja-ainemateriaaleihin, joiden pinnassa on hydroksyyli-ryhmiä, kuuluvat epäorgaaniset oksidit, karbonaatit, kuten liitu, silikaatit, kuten talkki, savi-mineraalit ja muut näitä vastaavat materiaalit. Joihinkin erityisen edullisiin kantajamateriaaleihin kuuluvat silika, alumiinioksidi, savimineraalit, fosfatoitu alumiinioksidi ja näiden seokset.

Fosfatoituja alumiinioksiedeja voidaan valmistaa vaiheiden avulla, jotka käsittävät: (1) sekoitetaan alumiininitraatti fosfaattiyhdisteeseen veden läsnäollessa liuoksen muodostamiseksi; (2) lisätään tähän liuokseen edullisesti vesipitoisessa muodossa oleva emäksinen yhdiste kiinteän tuotteen aikaansaamiseksi; (3) otetaan kiinteä tuote talteen; (4) vaihtoehtoisena vaiheena pestään kiinteä tuote liuottimella pestyn tuotteen valmistamiseksi; (5) kuivataan kiinteä tuote tai pesty tuote, mistä saadaan lopputulokseksi kuivatettu tuote; (6) hehkutetaan kuivatettu tuote fosfatoidun alumiinioksidin muodostamiseksi. Sopiviin fosfaattiyhdisteisiin kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, ammonium(divety)fosfaatti ammonium(monovety)fosfaatti, natrium(monovety)fosfaatti, natrium(divety)fosfaatti, magnesiumfosfaatti, kalium(divety)fosfaatti, kalium(monovety)fosfaatti, mangaanifosfaatti ja näiden seokset. Tässä keksinnössä edullinen fosfaattiyhdiste on ammonium(monovety)fosfaatti sen helpon saatavuuden ja käytettävyyden vuoksi. Vaiheessa (2) käytetyn sopivan emäsyhdisteen tulisi kyetä muodostamaan saostuma liuoksesta. Esimerkkejä sopivasta emäksisestä yhdisteestä ovat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, ammoniumhydroksidi, litiumhydroksidi, natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, natriumvetykarbonaatti, kaliumhydroksidi, magnesiumhydroksidi, bariumfenoksidi, kalsiumhydroksidi, kalsiumfenoksidi, RNa, RNa ja näiden seokset, jossa R on C₁ - C₆-alkyyli-ryhmä. Tässä keksinnössä

edullinen emäksinen yhdiste on ammoniumhydroksidi. Kiinteän tuotteen pesemiseen vaiheessa (4) käytetty liuotin voi olla alkoholi, eetteri, ketoni, happo, amidi tai vesi sikäli kuin tämä ei reagoi kiinteän tuotteen kanssa tai solubilisoi sitä. Esimerkkeihin sopivista liuottimista kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, vesi, metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanoli, isobutanoli, pentanoli, dietyylieetteri, tetrahydrofuraani, asetoni, metyylietyyliketoni, etikkahappo, dimetyyliformamidi ja näiden seokset.

Tässä keksinnössä edullisia liuottimia ovat vesi ja etanoli niiden helpon saatavuuden vuoksi. Vaiheen (5) kuivaus voi olla tavanomainen kuivaus tai kuivaus alipaineessa. Kuivauslämpötila voi vaihdella suurissa rajoissa noin 50°C:sta noin 150°C:een noin 6,67 Pa:n (0,05 mm Hg) suuruisesta paineesta noin 107 kPa:n (800 mm Hg) suuruiseen paineeseen noin 1 - noin 30 tuntia, ja tämä tapahtuu edullisesti alueella 60 °C - 100 °C 6,67 Pa - 101 kPa:n (0,05 - 760 mm Hg) suuruudessa paineessa 5 - 20 tuntia. Hehkutusvaiheessa voidaan käyttää suurella alueella vaihtelevia arvoja lähtien 250 °C:sta noin 1500 °C:een, edullisesti noin 500 °C:sta noin 1000 °C:een ilmakehän paineessa noin 30 min ja noin 30 minuutista aina noin 15 tuntiin asti ja aika on edullisesti yhdestä seitsemään tuntia.

Fosfatoidun alumiinioksidin valmistamisessa on fosfaattiyhdisteen moolisuhde aluminiumnitraattiin tavallisesti alueella noin 0,05 : 1 - noin 5 : 1 ja alue on edullisesti noin 0,1 : 1 - noin 2 : 1 ja fosfatoidun alumiinioksidin parhaan fysikaalisen muodon ja katalyyttisen aktiivisuuden saavuttamiseksi tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponenttina käytettäväksi on suhde edullisimmin alueella 0,2 : 1 - 1 : 1. Veden ja aluminiumnitraatin moolisuhde on sekä aluminiumin että fosfaattiyhdisteen liukoisuuden mukaan alueella noin 10 : 1 - noin 200 : 1 ja tämä on edullisesti noin 20 : 1 - noin 100 : 1 ja edullisimmin 25 : 1 - 50 : 1. Emäksisen yhdisteen ja aluminiumnitraatin moolisuhde on alueella noin 0,05 : 1 - 10 : 1, edullisesti noin 0,2 : 1 - noin 5 : 1 ja edullisimmin 0,5 : 1 - 2 : 1. Kiinteä tuote vaiheessa (3) voidaan ottaa talteen millä tahansa tunnetulla

keinolla, kuten esimerkiksi suodattamalla, dekantoimalla ja sentrifugoimalla. Pesuliuoksen ja aluminiumnitraatin moolisuhde voi käytetyn liuottimen tyyppin mukaan vaihdella laajalla alueella, joka on noin 5 : 1 - noin 1 000 : 1. Pesu voidaan myös suorittaa useamminkin kuin kerran ja/tai käyttäen eri liuotinta.

Esimerkkeihin savimineraaleista kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, kaoliniitti, halloysiitti, vermikuliitti, kloriitti, attapulgiitti, smektiitti, montmorillonitti, illiitti, sakoniitti, sepioliitti, palygorskiitti, kuohusavi ja näiden seokset. Tässä keksinnössä edullinen savimineraali on montmorillonittisavi. Tässä keksinnössä edullisin savimineraali on natriummontmorillonitti, josta käytetään tavallisesti nimitystä bentoniitti.

Esimerkkeihin huokoisista pii- ja/tai aluminiumoksidoista tai näiden oksidien seoksista kuuluvat oksidit, joiden ominaispinta-ala on 50 - 1 000 m²/g, joka on tavallisemmin 100 - 800 ja edullisemmin 150 - 650 m²/g, ja joiden huokos-tilavuus on alueella 0,2 - 3 ja edullisesti 0,4 - 3 ja erityisesti 0,6 - 2,7 cm³/g. Tällaisten kantaja-aineiden keskimääräinen partikkelikoko on tavallisesti noin 1 - noin 500 nanometriä, tyypillisemmin noin 10 - noin 200 ja edullisemmin noin 20 - 100 nanometriä. Ominaispinta-alan ja esikäsittelylämpötilan mukaan tällaisten kantaja-aineiden hydroksyyli-ryhmien määrä on alueella noin 0,5 - noin 50 millimoolia, tyypillisemmin noin 1 - noin 20 ja edullisemmin noin 1,5 - noin 10 millimoolia hydroksyyli-ryhmiä kantaja-ainegrammaa kohti.

Syklopentadieenityyppinen yhdiste, joka sisältää sillan tai josta tämä puuttuu ja jossa on aktiivinen halogeeni, saatetaan reagoimaan hydroksyyliä sisältävän kantaja-aineen kanssa sopivissa reaktio-olosuhteissa kantaja-aineen pinnalla olevan syklopentadieenityyppisen yhdisteen aikaansaamiseksi.

Ennen kuin kantaja-aine saatetaan reagoimaan halogenoidun syklopentadieenityyppisen yhdisteen kanssa, on tavallisesti edullista poistaa adsorboituneesti sitoutunut vesi kantaja-aineesta kuivattamalla tämä lämpötilassa, joka on noin 120 -
 5 noin 800 °C ja tyypillisemmin noin 200 - 500 °C. Kuivausta voidaan seurata analyttisesti titraamalla kantaja-
 materiaalin OH-pitoisuus n-butyylimagnesiumkloridia vastaan. Kantaja-ainetta voidaan säilyttää kuivauksen jälkeen ilman
 ja veden poissulkemiseksi reagoimattomassa kaasussa, esi-
 10 merkiksi työssä tai argonissa.

Tästä keksinnöstä saadaan siten käyttöön menetelmä, joka käsittää sen, että saatetaan sillan sisältävä ligandi, jolla on kaava $Z-R'-Z$, reagoimaan epäorgaanisen materiaalin Q
 15 kanssa sillan sisältävän ligandin muodostamiseksi, joka on kemiallisesti sidottu epäorgaaniseen ryhmään Q, jossa Z voi kummassakin tapauksessa olla samanlainen tai toisesta poikkeava aktiivista vetyä sisältävä substituoitu tai substituoimaton hydrokarbyyliryhmä, joka ovat syklopentadienyyl-,
 20 indenyyli-, tetrahydroendenyyli-, fluorenyyli tai jokin näiden seos; R' on reagoivan halogeeniatomin sisältävä silta ja Q on pinnalla olevia hydroksyyli-ryhmiä sisältävä epäorgaaninen ryhmä, kuten esimerkiksi silika, alumiinioksidi, savi-
 mineraali, fosfatoitu alumiinioksidi ja jokin näiden seos.

Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös se, että kaksi tai useampi tämän tyyppistä sillan sisältävää ligandia saatetaan kosketukseen epäorgaanisen kantaja-aineen kanssa. Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös se, että muodostetaan
 25 kantaja-aineen pinnalla olevia ligandeja, joihin sisältyy kaksi sillatonta syklopentadienyylityyppistä ligandia, joita voi olla useampikin, tai joihin sisältyy sillallisten ja sillattomien ligandien seos. Erityisen edullisessa sovellutusmuodossa käytetään kahta tai useampaa aktiivista
 30 halogeenia sisältävää ligandia, joilla on toisistaan poikkeavat vaikutukset polymerointiin.

Olosuhteet, joita käytetään sillallisen tai sillattoman sekä aktiivista halogeenia sisältävän ligandin ja epäorgaanisen materiaalin saattamiseen kosketukseen keskenään, voivat vaihdella laajalla alueella. Tämä tehdään tyypillisesti sellaisen nestemäisen laimentimen läsnäollessa, joka on edullisesti ligandille soveltuva liuotin. Reaktio suoritetaan edullisimmin emäksisen yhdisteen läsnäollessa, joka neutraloi kaiken reaktion aikana muodostuneen hapon. Tyypillisenä esimerkkinä voitaisiin käyttää pyridiiniä. Ligandin ja epäorgaanisen materiaalin moolisuhde voi myös vaihdella laajalla alueella. Ligandin ja epäorgaanisen materiaalin pinnalla olevan OH:n moolisuhde on tavallisesti alueella noin 1 : 1 - noin 0,00 001 : 1.

Tulokseksi saatua kantaja-aineen pinnalla olevaa syklopentadienyylityyppistä yhdistettä voidaan tämän jälkeen käyttää kantaja-aineen pinnalla olevan metalloseenin muodostamiseksi. On edullista puhdistaa kantaja-aineen pinnalla oleva syklopentadienyylityyppinen yhdiste kaikkien mahdollisten haitallisten sivutuotteiden poistamiseksi, jotka ovat saataneet syntyä sen valmistuksen aikana. Tähän voidaan käyttää menetelmiä, kuten uuttoa, pesua liuottimella ja haihdutusta.

Kantaja-aineen pinnalla olevan metalloseenin muodostamiseksi saatetaan kantaja-aineen pinnalla oleva syklopentadienyylityyppinen yhdiste sitten reagoimaan orgaanisen alkali-metalliyhdisteen kanssa vastaavan kantaja-aineen pinnalla olevan syklopentadienyylialkalimetallisuolan muodostamiseksi, joka tämän jälkeen saatetaan reagoimaan sopivan siirtymämetalliyhdisteen kanssa sopivissa olosuhteissa. Tyypillisesti käytetään sellaisen kaavan MeX_n mukaisia siirtymämetallihalogenidiyhdisteitä, jossa Me on siirtymämetalli, joka on jokin jaksollisen järjestelmän ryhmistä IIIB, IVB, VB tai VIB peräisin oleva metalli, ja n on luku, joka heijastaa metallin valenssia ja se on tavallisesti kolme tai neljä. Tässä kaavassa oleva X voi kaikissa tapauksissa olla samanlainen tai toisista poikkeava ja se voi olla

jokin halogeeni tai 1 - noin 20-hiiliatominen hydrokarbyyli- tai hydrokarbyylioksiryhmä. On edullista, että X-ryhmistä ainakin yksi on halogeeni. Edullisia siirtymämetalliyhdisteitä ovat sellaisten metallien yhdisteet, jotka ovat

5 Ti, Zr, Hf, Sc, Y, V tai La. Edullisimpia tämän keksinnön mukaisia metalleja ovat Ti, Zr, V tai Hf. Joihinkin esimerkkeihin tällaisista siirtymämetalliyhdisteistä kuuluvat zirkoniumtetrakloridi, hafniumtetrakloridi, syklopentadienyyli-

10 trikloridi, syklopentadienyyli-

fluorenyylizirkoniumdikloridi, 3-metyylisyklopentadienyyli-

zirkoniumtrikloridi, 4-metyylifluorenyylizirkoniumtri-

kloridi, indenyyli-

metyyli-

zirkoniumdikloridi ja muut näitä vastaavat yhdisteet.

15 Kun kantaja-aineen pinnalla oleva ligandi on sellainen ligandi, joka ei sisällä siltaa, on tavallisesti tarpeellista saattaa se reagoimaan syklopentadienyyli-

20 tyypin siirtymämetallin sisältävän yhdisteen kanssa metalloseenin muodostamiseksi, ja tämä yhdiste on esimerkiksi syklopentadienyyli-

zirkoniumtrikloridi, syklopentadienyyli-

dimetyyli-

zirkoniumkloridi, fluorenyli-

dimetyyli-

zirkoniumdikloridi tai syklopentadienyyli-

metyyli-

zirkoniumdikloridi. Joka tapaukses-

sa voidaan reaktio suorittaa käyttäen samoja yleisiä mene-

25 telmiä, joita on aiemmin käytetty tällaisen metalloseenin sellaisen muodon aikaansaamiseen, joka ei ole kiinni kanta-

ja-aineessa. Tähän liittyy tavallisesti se, että muodoste-

taan kantaja-aineen pinnalla olevan syklopentadienyyli-

tyypin yhdisteen alkalimetallisuola ja saatetaan se

30 reagoimaan siirtymämetallihalogenidiyhdisteen kanssa sopivan liuottimen läsnäollessa.

Jos ligandissa, joka ei sisällä siltaa, on jäljellä olevia aktiivisia halogeeniryhmiä, on tavallisesti haluttua saattaa

35 kantaja-aineen pinnalla oleva ligandi reagoimaan riittävän orgaanisen alkalimetalliyhdistemäärän kanssa, jotta aktiivi-

nen halogenidi korvautuu orgaanisen alkalimetalliyhdisteen

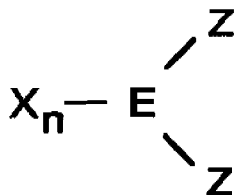
orgaanisella ryhmällä, ennen kuin metalloseenin valmistamiseen käytettävä reaktio käynnistetään. Samoin kuin oli asianlaita syklopentadienyyლისუოლოენ muodostamisessa metalloseeneista ovat myös tässä vaiheessa tässä keksinnössä edullisia orgaanisia alkalimetalliyhdisteitä alifaattiset tai aromaattiset litium- tai natriumsuolat.

Joihinkin kuvaaviin esimerkkeihin, jotka kuitenkin eivät ole tätä keksintöä rajoittavia, kantaja-aineen pinnalla olevista ja tämän keksinnön suojapiiriin kuuluvista ja sillan sisältävistä metalloseeneista kuuluvat esimerkiksi silika-O-1-syklopentadienyyli-1-syklopentadienyyli-metyylisilaanizirkoniumdikloridi, silika-O-bis(9-fluorenyyli)-fenyylisilaanizirkoniumdikloridi, silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanilahafniumdikloridi, silika-O-bis(9-fluorenyyli)-fenyylisilaanilahafniumdikloridi, silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanivanadiumdikloridi, silika-O-bis(9-fluorenyyli)-fenyylisilaanivanadiumdikloridi, silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanititaniumdikloridi, silika-O-bis(9-fluorenyyli)-fenyylisilaanititaniumdikloridi, silika-O-bis(2,8-difluori-9-fluorenyyli)-metyylisilaanizirkoniumdikloridi, silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi, alumiinioksidi-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi, bentoniitti-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi ja näiden seokset. Tässä keksinnössä edullinen sillan sisältävä metalloseeni silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi. Tässä kappaleessa esitetyissä nimissä ilmaisu silika-O tarkoittaa yksinomaan sitä seikkaa, että sillan sisältävä metalloseeni sitoutuu sillan välityksellä kantajamateriaalin pinnalla olevaan happeen.

Joihinkin esimerkkeihin siltaa sisältämättömistä kantaja-aineen pinnalla olevista metalloseeneista kuuluvat silika-O-dimetyylisilyylisyklopentadienyyli-9-fluorenyylizirkoniumdi-

kloridi, silika-O-difenyyilisilyylisyklopentadienyyლისyklopentadienyyლizirkoniumdimetyyli ja muut näitä vastaavat yhdisteet.

- 5 Joihinkin erityisiin esimerkkeihin sillan sisältävistä ligandeista, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä, kuuluvat ne ligandit, joilla on kaava



10

jossa Z voi kummassakin tapauksessa olla samanlainen tai toisesta poikkeava substituoitu tai substituoimaton hydro-, karbyyliryhmä, joka on syklopentadienyyli, indenyyli, tetrahydroindenyyli, fluorenyyli tai joikin näiden seos; E on näitä kahta Z-ryhmää yhdistävä silta ja se on C, Si, Sn, Ge, B, Al, N tai P; X voi kussakin tapauksessa olla samanlainen tai toisista poikkeava ja se on vety, fluori, kloori, bromi, jodi, R, OR, NR₂, PR₂, tai jokin näiden yhdistelmä, jossa R on C₁ - C₂₀-hydrokarbyyliryhmä, ja jossa ainakin yksi ryhmistä X on halogenidi, ja jossa n on sellainen luku, joka on riittävän suuri täyttämään E:n valenssit, ja se on tavallisesti 1 tai 2.

15

20

25

30

Yhdessä tämän keksinnön mukaisessa sovellutusmuodossa saate-
taan substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyli-
tyyppinen hiilivety, Z, jolla on hapan, korvattavissa oleva
vetyatomi, kosketukseen orgaanisen litiumyhdisteen ja or-
gaanisen halogeenisilaanin kanssa. Z-ryhmä on sama kuin
edellä mainittu ryhmä. Tämän keksinnön mukaisia edullisia
hiilivetyjä, joilla on hapan, korvattavissa oleva vety, ovat
syklopentadieeni, indeeni, tetrahydroindeeni, fluoreeni tai
näiden seokset. Edullinen orgaaninen litiumyhdiste on

alkyyllilitium, joihin kuuluvat butyyllilitium, metyyllilitium, etyyllilitium, propyyllilitium tai näiden seokset. Tämän keksinnön mukainen edullisin orgaaninen litiumyhdiste on butyyllilitium. Tämän keksinnön mukainen edullinen orgaaninen halogeenisilaani on alkyylihalogeenisilaani tai aryylihalogeenisilaani, kuten esimerkiksi metyyllitrikloorisilaani, etyyllitrikloorisilaani, propyyllitrikloorisilaani, fenyyllitrikloorisilaani, tolyyllitrikloorisilaani tai jokin näiden seos. Tämän keksinnön mukaiset edullisimmat orgaaniset halogeenisilaanit ovat metyyllitrikloorisilaani, fenyyllitrikloorisilaani tai näiden seokset.

Tämä ensimmäinen vaihe tässä tämän keksinnön mukaisessa sovellutusmuodossa voidaan suorittaa sopivan liuottimen läsnäollessa. Esimerkkeihin sopivista liuottimista kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, dietyylieetteri, tetrahydrofuraani, hiilivedyt, kuten pentaani, heksaani, heptaani, sykloheksaani ja tolueeni ja muut näitä vastaavat liuottimet. Tämän keksinnön mukaisesti tähän sovellutusmuotoon käytettävä reaktiopaine ja lämpötila eivät ole erityisen ratkaisevia ja ne voivat vaihdella laajalla alueella. Tässä keksinnössä käytetään edullisesti vallitsevaa ilmanpainetta, vaikkakin voidaan käyttää tätä korkeampia tai alempia paineita. Reaktiolämpötila on tyypillisesti alueella noin $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - noin $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tavallisesti on asiaankuuluvaa suorittaa ensimmäinen vaihe ympäristön lämpötiloissa.

Ainakin kaksi hapanta ja korvattavissa olevaa vetyä sisältävän hiilivedyn moolisuhde orgaaniseen litiumyhdisteeseen voi haluttujen tulosten mukaan vaihdella laajalla alueella ja se on tavallisesti alueella noin $5 : 1$ - noin $1 : 5$, ja edullisesti noin $2 : 1$ - noin $1 : 2$ ja edullisimmin noin $1 : 1$. Samanlaisia moolisuhteita voidaan käyttää orgaanisen halogeenisilaanin ja litiumia sisältävän hiilivedyn kyseessä ollessa. Liuottimen ja orgaanisen litiumyhdisteen moolisuhde

on tavallisesti alueella noin 1 000 : 1 - noin 0,1 : 1 ja edullisesti noin 500 : 1 - noin 0,5 : 1.

5 Ligandi, joka on muodostettu ensimmäisen vaiheen aikana ja jolla on kaava $Z-EX_{n+1}$, jossa E:n ja X:n merkitykset ovat samat kuin mitä edellä on kuvattu lukuunottamatta sitä, että yhden ryhmistä X on oltava halogeeni ja n on kokonaisluku, joka on 1 tai 2, voidaan sitten saattaa kosketukseen orgaanisen alkalimetalliyhdisteen kanssa, jolla on kaava ZMa ,
 10 jossa Z on edellä esitetyn kuvauksen mukainen ja Ma on alkalimetalli. Tämän keksinnön mukaisiin edullisiin orgaanisiin alkalimetalliyhdisteisiin, joita kuvaa kaava ZMa , kuuluvat syklopentadienyylinatrium, indenyylinatrium, tetrahydroindenyyylisodium, fluorenyylinatrium, syklopentadienyyylilitium, indenyyylilitium, tetrahydroindenyyylilitium,
 15 fluorenyylilitium tai näiden seokset. Reaktio-olosuhteet voivat olla samat kuin mitä on edellä kuvattu kaavan $Z-EX_{n+1}$ mukaisen halogenoidun yhdisteen valmistamiseksi. Tämä vaihe voidaan myös suorittaa liuottimen läsnäollessa. Liuotin kattaa edellä kuvatut liuottimet. Ligandin ja orgaanisen alkalimetalliyhdisteen moolisuhde voi vaihdella laajalla alueella ja se on tavallisesti alueella noin 5 : 1 - 1 : 5 ja edullisesti noin 2 : 1 - 1 : 2 ja edullisimmin noin 1,2 : 1 - 1 : 1,2. Liuottimen ja orgaanisen alkalimetalliyhdisteen moolisuhde voi olla tavallisesti sama kuin mitä edellä on kuvattu liuottimen ja orgaanisen litiumyhdisteen välisen suhteen ollessa kyseessä tämän keksinnön tämän sovellutusmuodon ensimmäisessä vaiheessa.

25
 30 Tämän keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa muodostuu sillan sisältävä ligandi, jolla on kaava $Z-EX_n-Z$, jossa Z, E, X ja n ovat samat kuin mitä on kuvattu edellä, lukuunottamatta sitä, että yksi ryhmistä X on halogeeni. Tämän menetelmän tässä sovellutusmuodossa olevassa kolmannessa vaiheessa tällä tavoin muodostettu sillan sisältävä ligandi saatetaan kosketukseen epäorgaanisen materiaalin kanssa. Mainitun epäorgaanisen kantaja-aineen kanssa koske-

tukseen saatettavat edulliset sillan sisältävät ligandit ovat 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaanizirkoniumdikloridi, bis(9-fluorenyyli)fennylikloorisilaanizirkoniumdikloridi, 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaanilahfniiumdikloridi, bis(9-fluorenyyli)fennylikloorisilaanilahfniiumdikloridi, 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaanivanadiumdikloridi, bis(9-fluorenyyli)fennylikloorisilaanivanadiumdikloridi, 1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaanititaniumdikloridi, bis(9-fluorenyyli)fennylikloorisilaanititaniumdikloridi ja bis(2,8-fluori-9-fluorenyyli)metyylikloorisilaanizirkoniumdikloridi. Epäorgaanista materiaalia käytetään tavallisesti katalyytin kantaja-aineena ja se kattaa samat materiaalit kuin mitä on edellä kuvattu. Tällä saadaan aikaan sillan sisältävä ligandi, joka on sitoutunut kemiallisesti epäorgaaniseen kantaja-aineeseen. Sillan sisältävän ligandi, joka on liittynyt kemiallisesti epäorgaaniseen kantaja-aineeseen, voidaan tämän menetelmän tämän sovellutusmuodon neljännessä vaiheessa, jossa käytettävät olosuhteet on tarkoitettu sillan sisältävän metalloseenin muodostamiseksi, saattaa sitten vielä kosketukseen orgaanisen litiumyhdisteen ja sellaisen metallihalogenidin kanssa, jolla on kaava MX_m , jossa M on metalli, joka on Ti, Zr, Hf, Sc, Y, V tai La; m on luku, joka on riittävän suuri täyttämään metallin M jäljellä olevat valenssit ja X voi kussakin tapauksessa olla samanlainen tai toisista poikkeava ja se on jokin alkyyliryhmä, vety, fluori, kloori, bromi tai jodi. Tähän vaiheeseen käytettävät reaktio-olosuhteet voivat myös olla samat kuin mitä on kuvattu edellä ensimmäisen vaiheen kyseessä ollessa. Samoin tässä tämän keksinnön mukaisessa vaiheessa voi myös olla liuotinta. Liuotin kattaa samat liuottimet, kuin mitä on käytetty ensimmäisessä vaiheessa ja liuottimen ja orgaanisen litiumyhdisteen moolisuhde tässä vaiheessa on sama kuin liuottimen suhde orgaaniseen litiumyhdisteeseen ensimmäisessä vaiheessa. Sillan sisältävän ligandin ja orgaanisen litiumyhdisteen välinen moolisuhde voi olla alueella noin 5 : 1 - noin 1 : 5 ja edullisesti

noin 3 : 1 - noin 1 : 3 ja edullisemmin noin 1 : 2. Orgaanisen litiumyhdisteen ja metallihalogenidin moolisuhde on tavallisesti noin 2 : 1.

5 Tätä keksintöä käyttämällä aikaansaadut kantaja-aineen pinnalla olevat metalloseenit voidaan ottaa talteen ja puhdistaa tällä alalla tunnetuilla tavanomaisilla menetel-

10 millä, kuten suodattamalla ja uuttamalla. On tavallisesti haluttua ottaa metalloseeni talteen muodossa, jossa ei ole huomattavia määriä epäpuhtauksina olevia sivutuotteita. Yleisenä sääntönä voidaan mainita, että on havaittu, että niiden metalloseenien pysyvyys, jotka perustuvat sillatto-

15 miin fluorenyyliyhdisteisiin, on pienempi kuin metalloseeniyhdisteiden, jotka on muodostettu sillan sisältävistä fluorenyyliyhdisteistä. Koska eri metalloseenien pysyvyys vaihtelee, on tavallisesti haluttua käyttää metalloseenejä pian niiden valmistuksen jälkeen tai ainakin varastoida metalloseenit olosuhteissa, jotka ovat suotuisia niiden

20 pysyvyydelle. Metalloseenit voidaan esimerkiksi tavallisesti varastoida pimeässä, matalassa lämpötilassa, toisin sanoen alle 0 °C:ssa, ja olosuhteissa, joissa ei esiinny vettä tai happea.

25 Kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenejä voidaan käyttää yhdessä olefiinimonomeerien polymerointiin soveltuvan sopivan aktivaattorin kanssa. Näissä menetelmissä metalloseeniä tai aktivaattoria voidaan käyttää kiinteän liukene-

30 mattoman partikkelimuotoisen kantaja-aineen pinnalla.

35 Esimerkkeihin sopivasta aktivaattorista kuuluvat tavallisesti orgaaninen aluminoksaaniyhdiste, tris-perfluorifenyyliboraatti, trityylitetra-perfluorifenyyliboraatti ja mikä tahansa niistä organometallikokatalyyteistä, joita on aiemmin käytetty siirtymämetallia sisältävien olefiinien polymerointikatalyyttien yhteydessä. Joihinkin tyyppillisiin

40 esimerkkeihin kuuluvat jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja IIIB metallien organometalliyhdisteet. Esimerkkejä

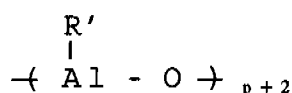
tällaisista yhdisteistä ovat olleet organometallihalogenidiyhdisteet, organometallihydridit ja jopa metallihydridit. Joihinkin erityisiin esimerkkeihin kuuluvat trietyyli-

5

aluminium, tri-isobutyylialuminium, dietyylialuminiumkloridi, dietyylialuminiumhydridi ja muut näitä vastaavat yhdisteet.

Tämän keksinnön mukainen edullisin aktivaattori on orgaanisen aluminoksaani. Tällaisiin yhdisteisiin kuuluvat yhdisteet, joiden toistuvilla yksiköillä on kaava

10



15

jossa R' on tavallisesti 1 - 5-hiiliatominen alkyyliryhmä; ja p on alueella 0 - noin 100 oleva luku, ja se on edullisesti noin 5 - noin 50 ja edullisimmin 10 - 40. Tämän keksinnön mukainen edullisin orgaaninen aluminoksaani on metyyli-aluminoksaani. Orgaaniset aluminoksaanit, joista myös joskus käytetään nimitystä polyhydrokarbyyli-aluminiumoksidit, ovat tällä alalla tunnettuja ja niitä valmistetaan tavallisesti saattamalla orgaaninen hydrokarbyyli-aluminiumyhdiste reagoimaan veden kanssa. Tällaisia valmistusmenetelmiä on kuvattu julkaisussa 4 808 561, jonka patenttiselitys on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säästösten nojalla. Tämän keksinnön mukaiset edulliset kokatalyytit valmistetaan joko trimetyyli-aluminiumista tai trietyyli-aluminiumista, joista käytetään joskus nimityksiä polymetyyli-aluminiumoksidi ja polyetyyli-aluminiumoksidi, vastaavassa järjestyksessä mainittuna. Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös aluminoksaanin käyttö yhdessä trialkyyli-aluminiumin, kuten US-patenttijulkaisussa nro 4 794 096 kuvatun yhdisteen, kanssa, jonka julkaisun patenttiselitys on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säästösten nojalla.

20

25

30

35

Kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenejä voidaan yhdessä orgaanisen aluminoksaaniaktivaattorin kanssa käytettynä käyttää olefiinien polymerointiin. Tällaiset polymeroinnit voitaisiin suorittaa homogeenisessä järjestelmässä, johon katalyytti ja aktivaattori olisivat liukoisia; tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu tavallisesti se, että polymeroinnit suoritetaan katalyytin ja/tai aktivaattorin kantaja-aineen pinnalla olevien muotojen läsnäollessa liete- tai kaasufaasipolymeroinnissa. Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös se, että keksinnössä käytetään kahden tai useamman metalloseenin seosta tai tämän keksinnön mukaisesta sillan sisältävästä metalloseenista sekä yhdestä tai useammasta muun tyyppisestä metalloseenista valmistettua seosta.

Kantaja-aineen pinnalla olevat metalloseenit ovat yhdessä orgaanisen aluminoksaanin kanssa käytettynä erityisen käyttökelpoisia 2 - 10-hiiliatomisten monotyydyttymättömien alifaattisten alfa-olefiinien polymerointiin. Esimerkkeihin tällaisista olefiineista kuuluvat etyleeni, propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, 3-metyyllibuteeni-1, hekseeni-1, 4-metyyllipenteeni-1, 3-etyyllibuteeni-1, hepteeni-1, okteeni-1, deseeni-1, 4,4-dimetyyli-1-penteeni, 4,4-dietyyli-1-hekseeni, 3-4-dimetyyli-1-hekseeni ja muut näitä vastaavat olefiinit ja näiden seokset. Katalyytit ovat erityisen käyttökelpoisia sellaisten kopolymeerien valmistamiseen, jotka koostuvat eteenistä tai propeenista ja tavallisesti pienestä määrästä, korkeintaan noin 12 mooliprosentista ja tyypillisemmin alle noin 10 mooliprosentista, olefiinia, jonka suhteellinen moolimassa on näiden yhdisteiden suhteellista moolimassaa suurempi.

Polymeroinnit voidaan tietyn nimenomaisen käytetyn metalloseenin ja haluttujen tulosten mukaan suorittaa laajan alueen kattavissa olosuhteissa. Esimerkkeihin tyypillisistä olosuhteista, joissa metalloseenejä voidaan käyttää olefiinien polymeroinnissa, kuuluvat olosuhteet, joita on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 242 099; 4 892 851; ja 4 530 914,

joiden patenttiselitykset on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säädösten nojalla. Katsotaan, että tämän keksinnön mukaisten fluorenyyliä sisältävien metalloseenien yhteydessä voidaan käyttää tavallisesti mitä tahansa niistä tekniikan tason mukaisista polymerointimenetelmistä, joita on käytetty minkä tahansa siirtymämetalliin perustuvan katalyyttijärjestelmän kanssa.

Orgaanisessa aluminoksaanissa olevan aluminiumin moolisuhde metalloseenissä olevaan siirtymämetalliin voi olla tavallisesti alueella noin $0,1 : 1$ - noin $10^5 : 1$ ja edullisemmin $5 : 1$ - noin $10^4 : 1$. Yleisenä sääntönä voidaan pitää sitä, että polymeroinnit suoritetaan selllaisten nestemäisten laimentimien läsnäollessa, joilla ei ole haitallista vaikutusta katalyyttijärjestelmään. Esimerkkeihin näistä nestemäisistä laimentimista kuuluvat butaani, isobutaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani, sykloheksaani, metyyli-sykloheksaani, tolueeni, ksyleeni ja muut näitä vastaavat laimentimet. Polymerointilämpötila voi vaihdella laajalla alueella ja lämpötilat ovat tyypillisesti alueella noin $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - noin $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, ja ne ovat edullisemmin alueella noin $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - noin $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Paine on tyypillisesti alueella noin 1 - noin 500 atmosfääriä tai tätä suurempi.

Tätä keksintöä käyttäen valmistetuilla polymeereillä on runsas joukko käyttömuotoja, joiden on kunkin kyseessä olevan polymeerin fysikaalisista ominaisuuksista lähtien katsottava olevan tämän alan ammattikokemuksen perusteella ilmeisen selviä. Jotkin näistä katalyyteistä ovat käyttökelpoisia syndiotaktisten polymeerien valmistamiseen. Tässä keksinnössä termin syndiotaktinen polymeeri tarkoituksena on sisältää ne polymeerit, joissa on yli 10 monomeeriä sisältävien toistuvien yksikköjen segmenttejä, joissa kunkin peräkkäisen monomeeriyksikön alkyyliryhmä on vastakkaisella puolella polymeerin tason suhteen. Tavallisesti polymeerisegmentit, joissa on tällainen syndiotaktinen mikrorakenne, muodostuvat ainakin noin 40 monomeerin toistuvasta yksikös-

tä, jossa alkyyliryhmän asema polymeerin tasoon nähden vaihtuu siirryttäessä edellisestä monomeeriyksiköstä seuraavaan monomeeriyksikköön.

5 Esimerkit

Tätä keksintöä, sen eri kohteita, tavoitteita ja etuja voidaan ymmärtää syvällisemmin seuraavien esimerkkien avulla. Näissä esimerkeissä kaikki valmistuskokeet suoritettiin rutiininomaisesti käyttäen Schlenkin menetelmää olosuhteissa, joissa ei esiintynyt happea eikä kosteutta. Näitä kysymyksiä on käsitelty yleisesti teoksessa Shriver, D.F., The Manipulation of Air-sensitive Compounds, McGraw-Hill, 1969. Suojakaasuna toimi puhdistettu ja kuivattu argon. Liuottimet kuivattiin tislamalla Na/K-lejeeringin päällä (pentaani, heksaani, toluene, metyleenikloridi, eetteri ja tetrahydrofuraani) tai fosforipentoksidin päällä argonissa. Tetrahydrofuraani puhdistettiin lisäksi litiumalantaattikäsittelyllä ja metyleenikloridi puhdistettiin lisäksi kalsiumhydridikäsittelyllä. Fluoreeni puhdistettiin ennen käyttöä silikageelikäsittelyllä. Analogisia menetelmiä noudatettiin fluoranteenin ja fenantreenin ollessa kyseessä. Polymerointikokeisiin käytetty propeeni puhdistettiin yhden tunnin ajan 30 °C:ssa käyttäen metyyli-aluminoksaania. Polymerointikokeisiin käytettiin Bar-autoklaavia (1 litra).

25 Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa silikaan sidotun ja sillan sisältävän ligandin valmistusta.

30 Fluoreenia (20 g; 120 mmol) liuotettiin 200 ml:aan eetteriä ja seokseen sekoitettiin hitaasti 76 ml butyyllitiumia (1,6 M, heksaanissa). Kun kaasua ei enää kehittynyt, seosta sekoitettiin 1 tunti huoneenlämmössä, minkä jälkeen liuotin poistettiin. Tämän jälkeen liuokseen, joka sisälsi 36 g
35 (40 ml, 241 mmol) metyyli-trikloorisilaania 700 ml:ssa pentaania, lisättiin annoksittain kiinteää fluorenyyllitiumia. Kun lisäys oli suoritettu loppuun, seosta sekoitettiin vielä

yksi tunti huoneenlämmössä, minkä jälkeen reaktioseos suodatettiin natriumsulfaatin päällä. Liuos konsentroitiin haihuttamalla se 30 %:iin omasta tilavuudestaan ja se kiteytettiin -30 °C:ssa. Tuote, 9-fluorenyylimetyylikloorisilaani, muodostui valkean kiteisen jauheen muodossa (saanto 95 %).

Tämän jälkeen liuotettiin 9-fluorenyylimetyylikloorisilaania (5 g; 17,9 mmol) 100 ml:aan eetteriä ja tulokseksi saatuun liuokseen yhdistettiin 1,6 g (18 mmol) syklopentadienyylinatriumia. Kun reaktioseosta oli sekoitettu 4 tuntia huoneenlämmössä, se suodatettiin natriumsulfaatin päällä ja liuotin poistettiin. Saatiin kirkkaan keltaista raakatuotetta (1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylikloorisilaania), joka sisälsi 10 % bisfluorenyylimetyylikloorisilaania.

Edellisessä vaiheessa saatu raakatuote (5 g) liuotettiin 100 ml:aan tolueenia ja tulokseksi saatuun liuokseen yhdistettiin 5 g silikageeliä (Merck nro 7713) ja 10 ml pyridiiniä. Seosta pidettiin 34 tuntia 80 °C:ssa ja se jäädytettiin sitten huoneenlämpöön. Supernatanttiliuos poistettiin dekantoimalla ja tulokseksi saatu tuote (silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyyilisilaani) pestiin useita kertoja eetterillä, minkä jälkeen se kuivatettiin.

Esimerkki II

Tämä esimerkki kuvaa sellaisen sillan sisältävän metalloseen valmistamista, joka on sidottu kemiallisesti epäorgaaniseen kantajamateriaaliin.

Esimerkissä I valmistettu silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyyilisilaani suspendoitiin tai tehtiin lietteeksi 100 ml:aan eetteriä ja siihen sekoitettiin 2 mooliekvivalenttisyksikköä (20 ml) butyyllitiumia (1,6 M heksaanissa) silaania kohti. Reaktioseosta ravisteltiin 24 tuntia huoneenlämmössä, minkä jälkeen se pestiin useita kertoja eetterillä (100 ml). Kun seos oli suspendoitu uudelleen

100 ml:aan eetteriä, siihen lisättiin 5 g (1 mooli-ekvivalentti) zirkoniumtetrakloridia kutakin silaania kohti ja seosta ravisteltiin vielä uudelleen 24 tunnin ajan.

- 5 Reaktioseos pestiin eetterillä edellä kuvatulla tavalla ja suspensio suodatettiin natriumsulfaatin päällä. Tästä saatiin aikaan kemiallisesti silikaan sidottua metalloseenia, toisin sanoen silika-O-1-syklopentadienyyl-9-fluorenyyli-metyylisilaanizirkoniumdikloridia.

10

Esimerkki III

Tämä esimerkki kuvaa esimerkissä II valmistetun sillan sisältävän metalloseenin käyttöä katalyyttinä olefiinien polymerointiin.

15

Etyleenä polymeroitiin yhden tunnin ajan 90 °C:ssa 3,8 litran vetoisessa ruostumattomasta teräksestä valmistetusta reaktorissa seosta samalla sekoittaen siten, että läsnä oli isobutaanilaimennin, vetyä suhteellisen moolimassan säätöön käytettävänä aineena ja metyyliäaluminoksaania kokatalyyttinä. Ensimmäiseksi punnittiin kuivaan rasiaan metalloseenikatalyyttiä ja siitä tehtiin liete n-heksaanin, johon oli lisätty metyyliäaluminoksaaniliuos. Käytettiin yksi millilitra tolueenin ja metyyliäaluminoksaanin liuosta. Tämä hankittiin Schering-yhtiöstä ja sen konsentraatio oli 1,1 M. Lisäysjärjestys oli metalloseeni/metyyliäaluminoksaaniliete ja tämän jälkeen kaksi litraa isobutaania. Kun nämä materiaalit oli kuumennettu 90 °C:een, lisättiin 310 kPa (45 psi) vetyä määritettynä paineen laskusta 300 cm³:n vetoisessa sylinterissä ja seokseen johdettiin sitten sellainen määrä etyleeniä, että kokonaisreaktoripaine säilyi 3,00 MPa:n (435 psig) suuruisessa manometripaineessa kokonaisen tunnin ajan. Seokseen johdettiin painesäiliöstä etyleeniä sen kulutuksen vaatima määrä tarpeen mukaan kunkin ajon aikana. Polymerointi lopetettiin johtamalla etyleeni ja laimennin ulos. Polymeeri otettiin talteen ja se kuivattiin ja punnittiin saantojen määrittämiseksi. Katalyytin tuottokyky las-

20

25

...

...

...

30

...

35

...

...

...

5 kettiin jakamalla grammoina ilmoitettu polymeerin paino käytetyn metalloseenin painolla grammoina tai metalloseenin sekä metyyliälyaluminoksaanin painon määrällä grammoina ja se on ilmoitettu asianmukaisella tavalla grammoina polymeeria kutakin halutun katalyyttikomponentin grammaa kohti tunnissa ($g/(g \times h)$).

Polymerointitulokset on esitetty taulukossa I

10 Taulukko I

Ajon nro	Kata- lyytti g	Saanto g	Tuottokyky ($g/(g \times h)$)	
			Metalloseenin perusteella	Metalloseenin ja MAO ^a :n pe- rusteella
1 ^b	0,5	0,4	8	3,5
15 2 ^c	0,5	1,5	30	13,2

^a MAO, metyyliälyaluminoksaani.

20 ^b tässä ajossa käytetty katalyytti oli silika-O-1-syklopenta-
dienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi

^c tässä ajossa käytetty katalyytti oli silika-O-1-syklopenta-
dianyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi. Tämä
katalyytti erosi ajosta 1 siinä, että ajossa 2 olevaa sili-
kaa ei oltu kuivattu.

25 Nämä tulokset osoittavat, että kantaja-aineen pinnalla
olevat sillan sisältävät metalloseenit ovat käyttökelpoisia
olefiinin polymerointikatalyyttinä.

30 Esimerkki IV

25 grammaa fluoreenia liuotettiin 150 ml:aan dietyyli-
eetteriä ja nämä saatettiin hitaasti reagoimaan liuoksen
kanssa, jonka tilavuus oli 94 ml ja joka sisälsi 1,6-molaa-
rista butyyllitiumliuosta heksaanissa. Reaktiosta saatua

tummanpunaista liuosta sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 9,8 ml dikloorimetyyli-
 vinyylisilaania. Reaktoriastiaa jäähdytettiin vielä jäissä.
 Reaktioseosta sekoitettiin 4 tuntia huoneenlämmössä ja se
 5 yhdistettiin sitten 50 ml:aan vettä. Orgaaninen faasi kui-
 vattiin natriumsulfaatin päällä ja liuotin haihdutettiin
 vakuuissa. Jäännös liuotettiin pentaaniin ja kiteytettiin -
 18 °C:ssa. Tästä saatiin valkeaa kiinteää ainetta, joka
 tehtyjen määritysten perusteella oli bis-9-fluorenyyli-
 10 metyyli-vinyylisilaania. 1,80 g bis-9-fluorenyylimetyyli-
 vinyylisilaania liuotettiin 30 ml:aan trikloorisilaania
 huoneenlämmössä. Reaktioseokseen lisättiin noin 1 milli-
 gramma heksaklooriplatinahappoa ja seosta sekoitettiin yön
 yli huoneenlämmössä. Liuotin haihdutettiin vakuuissa. Tästä
 15 saostui valkea kiinteä aine ja se luonnehdittiin 2-(bis-9-
 fluorenyylimetyylisilyyli)-1-trikloorisilylietaaniksi.

Tämän jälkeen suspendoitiin 20 ml:aan tolueenia 0,6 grammaa
 2-(bis-9-fluorenyylimetyylisilyyli)-1-trikloorisilyli-
 20 etaania ja sen ohella 2,91 g silikageeliä (Merck nro 7734),
 joka silikageeli oli dehydroitu 400 °C:ssa.

Tämä suspensio sisälsi myös 1 ml pyridiiniä. Reaktioseosta
 kuumennettiin 48 tuntia palautusjäähdyttären, minkä jälkeen
 25 supernatantti erotettiin dekantoimalla ja silikageeli pes-
 tiin kaksi kertaa 50 ml:lla metanolia ja 5 kertaa 50 ml:lla
 dietyylieetteriä. Talteen saadun kantaja-aineen pinnalla
 olevan sillan sisältävän fluorenyyliyhdisteen määrä oli
 3,16 g.

Talteen saatu kantaja-aineen pinnalla oleva ligandi suspen-
 doitiin sitten 50 ml:aan dietyylieetteriä ja se yhdistettiin
 20 ml:aan liuosta, joka sisälsi 1,6-molaarista n-butyylili-
 35 titiumliuosta heksaanissa. Reaktioseosta sekoitettiin
 48 tuntia huoneenlämmössä. Tämän jälkeen supernatantti
 erotettiin dekantoimalla ja jäännös pestiin 5 kertaa
 50 ml:lla dietyylieetteriä. Tämän jälkeen kiinteä aine

yhdistettiin 50 ml:aan dietyylieetteriä ja 0,42 g:aan zirkoniumdikloridia. Tätä reaktioseosta sekoitettiin 48 tuntia huoneenlämmössä, minkä jälkeen supernatantti erotettiin dekanttoimalla ja jäännös pestiin 5 kertaa 50 ml:lla dietyylieetteriä. Tulokseksi saatu kantaja-aineen pinnalla oleva metalloseeni kuivattiin tämän jälkeen yön yli kuivauskaapissa. Tästä käytetään nimitystä kantaja-aineen pinnalla oleva katalyytti 33.

10 Esimerkki V

Tässä synteesissä liuotettiin 20,6 ml syklopentadieeniä ja 11,7 ml 5-hekseeni-2-onia 100 ml:aan metanolia. Reaktioseokseen lisättiin sitä samalla jäillä jäähdyttäen 12,4 ml pyrrolidiiniä ja sitä sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä. 15 Tämän jälkeen seokseen lisättiin 9,6 ml jääetikkaa. Reaktioseosta sekoitettiin puoli tuntia, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumissa. Jäännös liuotettiin 200 ml:aan dietyylieetteriä ja pestiin 5 kertaa 100 ml:lla vettä. Orgaaninen faasi suodatettiin käyttäen silikageeliä ja 20 kuivattiin natriumsulfaatin päällä. Liuotin haihdutettiin vakuumissa. Seoksesta saatiin talteen keltaista öljyä, jonka pääteltiin olevan 6-(3-butenyyli)-6-metyylifulveenia.

Valmistettiin liuos liuottamalla 10 g fluoreenia 100 ml:aan THF:ää, minkä jälkeen tämä seos saatettiin hitaasti reagoimaan liuoksen kanssa, jonka tilavuus oli 37,6 ml ja joka sisälsi 1,6-molaarista n-butyylilitiumliuosta heksaanissa. Tätä tummanpunaista liuosta sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä. Tämän jälkeen valmistettiin liuos yhdistämällä 30 8,8 g 6-(3-butenyyli)-6-metyylifulveenia 50 ml:aan THF:ää. Tämä liuos lisättiin sitten puolen tunnin kuluessa pisaroit-
tain fluorenyylilitiumsuolaliuokseen. Tätä reaktioseosta sekoitettiin yön yli huoneen lämmössä, minkä jälkeen siihen lisättiin 100 ml vettä. Orgaaninen faasi kuivattiin yön yli 35 natriumsulfaatin päällä, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumissa. Keltainen jäännös liuotettiin pentaaniin ja suodatettiin käyttäen silikageeliä. Liuotin konsentroitiin

haihduttamalla. Kiteytyminen tapahtui noin -18°C :ssa, mistä saatiin 5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyli)-1-hekseeniä valkean kiinteän aineen muodossa.

- 5 Tämän jälkeen liuotettiin 10 ml:aan klooridimetyylisilaania huoneenlämmössä 1,61 g sellaisen sillan, jossa oli vinyyliin päättyvä haara, sisältävää ligandia, toisin sanoen 5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyli)-1-hekseeniä. Reaktioseokseen lisättiin sitten noin 1 ml heksaklooriplatinahappoa ja sitä
- 10 sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä. Tämän jälkeen liuotin haihdutettiin vakuuissa. Seoksesta saatiin talteen valkeaa kiinteää ainetta, jonka pääteltiin olevan 1-klooridimetyylisilyyli-5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyli)heksaania. Osa tästä materiaalista saatettiin sitten kosketukseen silika-
- 15 geelin kanssa (Merck nro 7734) ja tämä suoritus sisälsi sen, että 2 grammaa esimerkissä IV esitetyllä tavalla kuivattua silikageeliä ja 1,56 g 1-klooridimetyylisilyyli-5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyli)heksaania saatettiin kosketukseen esimerkissä IV olevassa analogisessa vaiheessa
- 20 käytetyn analogisen menettelytavan mukaisesti. Tämän jälkeen valmistettiin kantaja-aineen pinnalla oleva zirkonoseeni saattamalla 1,74 grammaa tätä kiinteää ainetta reagoimaan 0,8 g:n suuruisen zirkoniumtetrakloridierän kanssa käyttäen menetelmää, joka yleiseltä tyypiltään vastasi esimerkissä IV
- 25 kuvattua menetelmää. Tulokseksi saadusta kantaja-aineen pinnalla olevasta metalloseenistä käytetään tässä keksinnössä nimitystä katalyytti 34A.

Esimerkki VI

- 30 Valmistettiin vielä yksi kantaja-aineen pinnalla oleva ligandi yhdistämällä 4,11 g silikageeliä (Merck nro 15111) ja 2,96 g 1-klooridimetyylisilyyli-5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyli)heksaania samalla tavoin, kuin mitä on kuvattu esimerkissä V. Tästä saatiin talteen noin 4,4 grammaa
- 35 tätä kantaja-aineen pinnalla olevaa fluorenyyliyhdistettä. Tämän jälkeen saatettiin 3,81 grammaa tätä kantaja-aineen pinnalla olevaa fluorenyyliyhdistettä reagoimaan 1,76 g:n

suuruisen zirkoniumtetrakloridierän kanssa analogisella tavalla kuin mitä oli käytetty metalloseenin valmistamiseen esimerkissä IV. Talteen saadusta kantaja-aineen pinnalla olevasta metalloseenistä käytetään tässä keksinnössä nimitystä katalyytti 34B.

Esimerkki VII

Esimerkkien IV ja V mukaisista kantaja-aineen pinnalla olevista zirkonoseenikatalyyteistä arvioitiin niiden kyky saada aikaan etyleenin polymeroituminen. Polymeroinnit suoritettiin 1 litran vetoisessa laboratorioautoklaavissa. Menetelmään sisältyi se, että autoklaaviin lisättiin 500 ml heksaania ja 10 ml metyyliialuminoksaania. Tämän jälkeen kantaja-aineen pinnalla oleva zirkonoseeni suspendoitiin tolueeniin ja sekoitettiin metyyliialuminoksaaniin ja suspensio pantiin autoklaaviin. Autoklaavin lämpötila pidettiin termostaatin säätämänä 60 °C:ssa ja siihen käytettiin 900 kPa:n (9 baaria) suuruisia etyleenin painetta ja reaktio lopetettiin 1 tunnin kuluttua. Näiden polymerointien tulokset on esitetty yhteenvetona taulukossa II.

Taulukko II

Katalyytti	Saanto	PE:n g-määrä/ metalloseenin g-määrä x h x kPa
33	4	0,06
34a	19	0,10
34b	28	0,16

Tulokset osoittavat, että kantaja-aineen pinnalla olevia metalloseenejä voidaan käyttää etyleenin polymeroinnissa.

Katalyytistä 34B tutkittiin myös sen kyky saada aikaan propyleenin polymeroituminen. Tässä tapauksessa autoklaaviin lisättiin 10 ml metyyliialuminoksaania ja siihen kondensoitiin 500 ml propyleeniä. Sisältöä sekoitettiin 30 minuuttia

20 °C:ssa propyleenin kuivaamiseksi. Kantaja-aineen pinnalla oleva zirkonoseeni suspendoitiin uudelleen tolueeniin, minkä ohella seokseen lisättiin metyyli-aluminoksaania ja seos lisättiin autoklaaviin. Reaktio suoritettiin tässäkin tapauksessa 60 °C:ssa ja keskeytettiin 1 tunnin kuluttua. Reaktiosta saatiin 62 grammaa polypropeenia. Aktiivisuus, joka oli ilmoitettu yksiköissä grammoja polyeteeniä metalliseenigrammaa kohti, oli 129. Edellisissä esimerkeissä esitetyt tulokset osoittavat selvästi, että tämä keksintö soveltuu erinomaisesti asetettujen tavoitteiden aikaansaamiseen ja sillä saavutetaan mainitut tarkoitusperät ja edut sekä niihin sisältyvät tarkoitusperät ja edut. Vaikkakin tähän keksintöön voidaan tämän alan ammattikokemuksen perusteella tehdä muutoksia, kuuluvat tällaiset muutokset tämän keksinnön henkeen, joka on patenttiselityksen ja patenttivaatimusten rajoittama.

Patenttivaatimukset

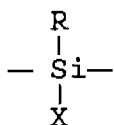
1. Menetelmä epäorgaaniseen kantaja-aineeseen kemiallisesti sidottujen syklopentadieenityyppisten yhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää sen, että
 5 saatetaan yksi tai useampi sellainen syklopentadieenityyppinen yhdiste, jossa on ainakin yksi aktiivinen halogeeni, reagoimaan sellaisen epäorgaanisen kantaja-aineen kanssa, jonka pinnassa on hydroksyyli-ryhmiä, ja tämän jälkeen vaihtoehtoisesti saatetaan aikaansaatu tuote reagoimaan
 10 yhden tai useamman siirtymämetalliyhdisteen kanssa metalloseenien aikaansaamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu syklopentadieenityyppinen yhdiste
 15 on jokin syklopentadieenityyppisistä yhdisteistä, jotka eivät sisällä siltaa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu syklopentadieenityyppinen yhdiste,
 20 joka ei sisällä siltaa, on jokin yhdisteistä, joilla on kaava $Z-Si(R)_nX_{3-n}$, jossa n on alueella 0 - 2 oleva luku, X on halogeeni, R on alkyyl- tai aryyli-ryhmä ja Z on syklopentadienyylityyppinen ryhmä, joka on jokin substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyl-, indenyyli- tai fluorenyyli-ryhmä.
 25

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä käytetään sellaista sillan sisältävää syklopentadienyylityyppistä yhdistettä, jolla on kaava $Z-R'-Z$, jossa Z on kummassakin tapauksessa samanlainen tai muista poikkeava ja se on jokin substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyl-, indenyyli- tai fluorenyyli-ryhmä, ja R' on näitä kahta Z-ryhmää yhdistävä silta, joka mainittu silta sisältää aktiivisen halogeenin.
 30

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R':lla on kaava
 35

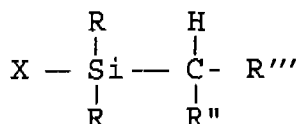


5 jossa R on halogeeni, jokin alkyyliryhmä tai jokin aryyli-ryhmä, ja X on halogeeni.

6. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään
10 emäksisen orgaanisen nesteen läsnäollessa ja siitä, että mainittu emäksinen orgaaninen neste käsittää edullisesti pyridiinin.

7. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kantaja-
15 aine koostuu olennaisesti silikasta.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R':ssa on haara, jolla on kaava
20



25 jossa X on halogeeni, ryhmä R on kummassakin tapauksessa samanlainen tai toisesta poikkeava ja se on halogeeni, vety, jokin alkyyliryhmä tai jokin aryyli-ryhmä, R'' on vety tai 1 - 10-hiiliatominen hydrokarbyyliryhmä ja R''' on 1 - 10-hiiliatominen hydrokarbyyliryhmä.

30 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R on molemmissa tapauksissa Cl.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaksi Z:ää ovat sitoutuneet haaroittuneeseen metyleeniryhmään.
35

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että R on molemmissa tapauksissa metyyli-ryhmä ja
kaksi Z:ää ovat sitoutuneet haaroittuneeseen metyleeni-
ryhmään.

5

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kaksi Z:ää ovat sitoutuneet haaroittuneeseen metyyli-ryhmään.

10

13. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu syklopentadienityyppinen yhdiste
on 2-bis-9-fluorenyylimetyyli-1-trikloorisilyli-
etaani, 5-syklopentadienyyli-5-(9-fluorenyyli)-1-trikloori-
silyliheksaani tai 1-klooridimetyyli-5-syklopenta-
dienyyli-S-(9-fluorenyyli)heksaani.

15

20

14. Menetelmä sillan sisältävän metalloseenin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää sen, että: (1) saatetaan hiilivety, jossa on ainakin kaksi hapanta, korvattavissa olevaa vetyä ja jolla on kaava ZH_2 , kosketukseen orgaanisen litiumyhdisteen ja orgaanisen halogeenisilaaniyhdisteen kanssa sellaisen ligandiprekursorin aikaansaamiseksi, jolla on kaava $HZ-EX_{n+1}$, jossa ainakin yksi ryhmistä X on halogeeni; (2) saatetaan mainittu ligandin prekursori kosketukseen orgaanisen alkalimetalliyhdisteen kanssa, jolla on kaava $HZMa$, sellaisen sillan sisältävän ligandin muodostamiseksi, jolla on kaava $ZH-EX_n-ZH$, jossa ainakin yksi ryhmistä X on halogeeni; (3) saatetaan mainittu sillan sisältävä ligandi kosketukseen epäorgaanisen materiaalin QH kanssa sellaisen sillan sisältävän ligandin muodostamiseksi, joka on sitoutunut kemiallisesti epäorgaaniseen ryhmään Q; (4) saatetaan mainittu sillan sisältävä ja kemiallisesti epäorgaaniseen ryhmään Q sidottu ligandi kosketukseen orgaanisen litiumyhdisteen ja metallihalogenidin kanssa, jolla on kaava MY_m , mainitun sillan sisältävän metalloseenin aikaansaamiseksi; ja jossa Z on kummassakin tapauksessa samanlainen tai toisesta poikkeava

25

30

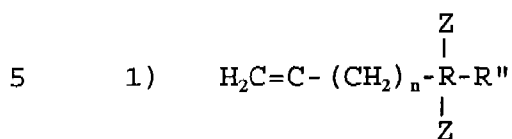
35

hydrokarbyyliryhmä, joka on jokin syklopentadienyyli-, indenyyli-, tetrahydroindenyyli- tai fluorenyyliryhmä tai jokin näiden seos; X on kussakin tapauksessa samanlainen tai toisista poikkeava ja se on vety, fluori, kloori, bromi, jodi, R, OR, NR₂, PR₂ tai OQ, tai jokin näiden seos, jossa R on C₁ - C₂₀-hydrokarbyyliryhmä ja Q on epäorgaaninen ryhmä, joka on silika, alumiinioksidi, savimineraali, fosfatoitu alumiinioksidi tai jokin näiden seos; Y on kussakin tapauksessa samanlainen tai toisista poikkeava ja se on jokin alkyyliryhmä, vety, fluori, kloori, bromi, jodi tai jokin näiden seos; E on kussakin tapauksessa C, Sn, Si, Ge, B, Al, N, P tai jokin näiden seos; M on metalli, joka on Ti, Zr, Hf, Sc, Y, V, La tai jokin näiden seos; n on luku, joka on riittävän suuruinen täyttämään kaikki jäljellä olevat metallin M valenssit; Ma on alkalimetalli ja n on 1 tai 2

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on tarkoitettu sellaisen metalloseenin valmistamiseksi, joka on silika-O-1-syklopentadienyyli-9-fluorenyylimetyylisilaanizirkoniumdikloridi.

16. Menetelmä sellaisen sillan sisältävän syklopentadienyylytyyppisen yhdisteen valmistamiseksi, jolla on olefiiniryhmän sisältävä haara, t u n n e t t u siitä, että käsittää sen, että saatetaan olefiiniryhmän sisältävä dihalogeenisilaani reagoimaan syklopentadienityyppisen yhdisteen alkalimetallisuolan kanssa yhdisteen aikaansaamiseksi, jolla on kaava Z-R'-Z, jossa Z on kummassakin tapauksessa samanlainen, tai vaihtoehtoisesti saamaan aikaan yhdiste, jolla on kaava ZR'-X, jossa X on halogeeni, ja saatetaan tämän jälkeen tämä yhdiste reagoimaan toisen erilaisen syklopentadienityyppisen yhdisteen alkalimetallisuolan kanssa yhdisteen aikaansaamiseksi, jolla on kaava Z-R'-Z, jossa Z on kummassakin tapauksessa erilainen, ja mainitut ryhmät Z ovat kumpikin erikseen jokin syklopentadienyylytyyppinen yhdiste ja R' on olefiiniryhmän sisältävän dihalogeenisilaanin orgaaninen ryhmä.

17. Sillan sisältävä syklopentadienyylityyppinen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä kaava



jossa n on alueella 0 - 10 oleva luku, R on Si, Ge, C tai Sn, R'' on vety, jokin 1 - 10-hiiliatominen alkyyliryhmä tai jokin 6 - 10-hiiliatominen aryyli- ja Z-substituentit ovat jokin syklopentadienyylityyppinen ryhmä, joka kussakin tapauksessa erikseen on jokin substituoitu tai substituointon syklopentadienyyl-, indenyyli- tai fluorenyyliryhmä.

15 18. Bis-9-fluorenyylimetyylivinyylisilaani sekä sen metalloseenit.

19. Menetelmä sillan sisältävän syklopentadienyylityyppisen yhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yhdisteessä on vinyyliolefiiniryhmän sisältävä haara, ja että menetelmä käsittää sen, että saatetaan tyydyttymättömän olefiiniryhmän sisältävä karbonyyliyhdiste reagoimaan syklopentadieenin kanssa pyrrolidiinin ja metanolin läsnäollessa alkenyyllifulveenin aikaansaamiseksi, joka saatetaan tämän jälkeen reagoimaan syklopentadieenityyppisen yhdisteen alkalimetallisuolan kanssa ligandin aikaansaamiseksi, jossa on tyydyttymättömän haaran sisältävä silta ja kaksi syklopentadienyylityyppistä ryhmää.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 5-hekseeni-2-oni saatetaan reagoimaan syklopentadieenin kanssa 6-(3-butenyyli)-6-metyyllifulveenin aikaansaamiseksi, joka saatetaan sitten reagoimaan fluorenyyllitiumin kanssa, jonka jälkeen suoritetaan hydrolyysi 5-syklopentadienyyl-5-(9-fluorenyyl)-1-hekseenin muodostamiseksi.

21. 5-syklopentadienyyli-5-(9-fluorenyyli)-1-hekseeni ja sen metalloseenit.

5 22. Minkä tahansa patenttivaatimuksissa 1 - 15, 18 ja 21 esitetyn kuvauksen mukaisen metalloseenin käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että näitä käytetään olefiinien polyme-
rointiin soveltuvana katalyyttinä, ja erityisesti siitä,
että kantaja-aine sisältää ainakin kaksi erilaista metallo-
seenia, jolla on erilaiset vaikutukset olefiinin polymeroin-
10 tiin.