(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 955822 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 955822

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07F 17/00
C08F 4/642
C08F 10/00
C07C 13/54
C07F 7/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.03.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.12.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.01.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **31.03.1995 PCT/EP1995/001200**

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

06.04.1994 IT 94000645

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Montell Technology Company b.v.,** Heoksteen 66 2132 MS Hoofddorp, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bishop, Clyde E.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Jones, Robert L.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Raman, Krishna,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Dang, Vu Anh,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • **Yu, Lin-Chen,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 • **Resconi, Luigi,** Ferrara, ITALIA, (IT)
7 • **Dall'Occo, Tiziano,** Ferrara, ITALIA, (IT)
8 • **Galimberti, Maurizio,** Milano, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Metalloseeniyhdisteitä ja niiden käyttö katalyytteihin olefiinien poly meroinnissa

Metallocenföreningar och användning av dessa för katalyter vid polymer isation av olefiner

Metalloseeniyhdisteitä ja niiden käyttö katalyytteihin olefiinien polymeroinnissa

Tämä keksintö koskee yhtä metalloseeniyhdisteiden ryhmää, olefiinien polymerointiin soveltuvaa katalyyttiä, joka sisältää mainittuja metalloseeneja, sekä menetelmiä olefiinien polymeroimiseksi mainitun katalyytin ollessa.

Keksintö koskee myös menetelmiä mainittujen metalloseenien ligandien valmistamiseksi samoin kuin yhtä uudenlaisten sillallisten ligandien ryhmää.

Tunnetaan metalloseeniyhdisteitä, jotka ovat aktiivisia katalyyttikomponentteina olefiinipolymeraatioreaktioissa.

Esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 35 242 on esitetty menetelmä eteenin ja propeenin polymeroimiseksi sellaisen katalyyttisysteemin ollessa läsnä, joka sisältää (a) siirtymämetallin syklopentadienyyliyhdistettä ja (b) aluminoksaania.

EP-hakemusjulkaisussa 129 368 on esitetty olefiinien polymerointiin soveltuva katalyyttisysteemi, joka sisältää (a) siirtymämetallin mono-, bi- tai trisyklopentadienyylikoordinaatiokompleksia ja (b) aluminoksaania. Tätä katalyyttiä käyttämällä on mahdollista valmistaa moolimassaltaan säädeltyjä polyolefiineja.

EP-hakemusjulkaisussa 351 392 on esitetty katalyytti, jota voidaan käyttää syndiotaktisten polyolefiinien valmistuksessa ja joka sisältää metalloseeniyhdistettä, jossa on kaksi siltaryhmän yhteen liittämää syklopentadienyylipohjaista rengasta, joista toinen on substituoitu eri ryhmillä kuin toinen. Ilmoitettu edullinen yhdiste on isopropylideeni(fluorenyyli)syklopentadienyyli)hafniumdikloridi.

EP-hakemusjulkaisussa 604 908 on esitetty ryhmä bisfluorenyyliyhdisteitä, joissa kytkentä on toteutettu yksiatomisella sillalla. Nämä metalloseenit soveltuvat

katalyyttikomponenteiksi olefiinien polymerointiin ja erityisesti suurimoolimassaisen ataktisen polypropeenin valmistukseen.

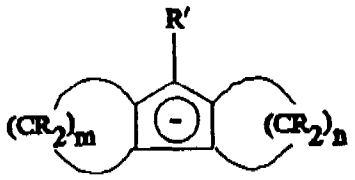
Nyt on löydetty uusia metalloseeniyhdisteitä, joita voidaan käyttää edullisesti katalyyttikomponentteina olefiinipolymeraatioreaktioissa.

Tämän keksinnön kohteena on uusi metalloseeniyhdiste, jolla on kaava I,

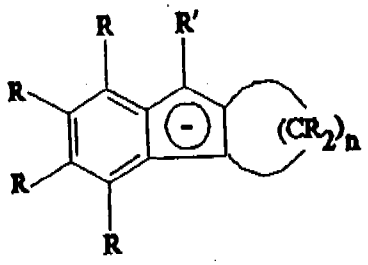
$$(YR_p)_q(Cp)(Cp')MX_2 \qquad (I)$$

jossa

Cp on ryhmä, jolla on kaava II tai III,



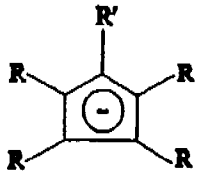
(II)



(III)

joissa m ja n, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat kokonaislukuja kahdesta kuuteen ja edullisesti kolmesta viiteen;

Cp' on ryhmä, jolla on kaava II, III tai IV;



(IV)

$(YR_p)_q$ on divalenttinen siltaryhmä, joka liittää mainitut kaksi ryhmää Cp ja Cp' toisiinsa ja jossa Y on vapaavalintaisesti C, Si, Ge, N tai P, p on 1, kun Y on N tai P, ja 2, kun Y on C, Si tai Ge, ja q voi olla 0, 1, 2 tai 3;

M on siirtymämetalli Ti, Zr tai Hf;

substituentit X, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat halogeeniatomeja tai ryhmiä -OH, -SH, R, -OR, -SR, $-NR_2$ tai $-PR_2$;

substituentit R, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliryhmiä, C_{3-20}-sykloalkyyliryhmiä, C_{2-20}-alkenyyliryhmiä, C_{6-20}-aryyliryhmiä, C_{7-20}-alkyyliaryyliryhmiä tai C_{7-20}-aryylialkyyliryhmiä, jotka mahdollisesti sisältävät Si- tai Ge-atomeja, ja lisäksi kaksi ryhmän Cp tai Cp' vierekkäistä R-substituenttia voi muodostaa 5 - 8 C-atomia käsittävän renkaan ja lisäksi kaksi saman YR_2-ryhmän tai kahden vierekkäisen YR_2-ryhmän R-substituenttia voi muodostaa 3 - 8 atomia käsittävän renkaan;

kun q = 0, substituentit R' ovat substituenttien R määritelmän mukaisia, ja kun q = 1, 2 tai 3, ryhmien Cp ja Cp' kaksi R'-substituenttia muodostaa yhdessä divalenttisen ryhmän $(YR_p)_q$.

Edullisia R-substituentteja ovat vety, C_{1-10}-alkyyliryhmät, edullisemmin C_{1-3}-alkyyliryhmät, C_{3-10}-sykloalkyyliryhmät, edullisemmin C_{3-6}-sykloalkyyliryhmät, C_{2-10}-alkenyyliryhmät, edullisemmin C_{2-3}-alkenyyliryhmät, C_{6-10}-aryyliryhmät, C_{7-20}-alkyyliaryyliryhmät ja C_{7-20}-aryylialkyyliryhmät. Alkyyliryhmät voivat olla - syklisten lisäksi - suoraketjuisia tai haarautuneita.

Divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on edullisesti CR_2, SiR_2, GeR_2, NR, PR tai $(CR_2)_2$. Edullisemmin se on ryhmä $Si(CH_3)_2$, CH_2, $(CH_2)_2$ tai $C(CH_3)_2$.

Edullinen siirtymämetalli M on Zr.

X-substituentit ovat edullisesti halogeeniatomeja tai R-ryhmiä. Edullisempia ovat kloori ja metyyliryhmä.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, keksinnön mukaisista ligandeista, jotka vastaavat kaavaa II, ovat oktahydrofluoreeni, 9-metyylioktahydrofluoreeni ja bis-(syklotrimetyleeni)syklpentadieeni.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, keksinnön mukaisista ligandeista, jotka vastaavat kaavaa III, ovat tetrahydrofluoreeni ja 1,2-sykloheksametyleeni-indeeni.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, keksinnön mukaisista ligandeista, jotka vastaavat kaavaa IV, ovat syklopentadienyyli, indenyyli ja tetrahydroindenyyli.

Yksi nimenomainen ryhmä tämän keksinnön mukaisia metalloseeneja ovat yhdisteet, jotka vastaavat kaavaa I, jossa q = 0, toisin sanoen sellaiset yhdisteet, joissa ryhmiä Cp ja Cp' ei yhdistä toisiinsa silta.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, edellä mainitusta metalloseenien ryhmästä ovat
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,
bis(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
bis(oktahydrofluorenyyli)titaanidikloridi,
bis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridi,
bis(oktahydrofluorenyyli)hafniumdikloridi,
bis(oktahydrofluorenyyli)titaanidimetyyli,
bis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdimetyyli,
bis(oktahydrofluorenyyli)hafniumdimetyyli,
(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,

(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,
(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,
(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,
(syklopentadienyyli)(1,2-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)titaanidikloridi,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridi,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)hafniumdikloridi,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)titaanidimetyyli,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdimetyyli,
(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)hafniumdimetyyli.

Toinen nimenomainen ryhmä tämän keksinnön mukaisia metalloseeneja ovat yhdisteet, jotka vastaavat kaavaa I, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmät Cp ja Cp', jotka ovat edullisesti samoja, ovat ryhmiä, joilla on kaava II tai III. Divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on edullisesti $Si(CH_3)_2$.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, edellä mainituista metalloseeneista ovat
dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,

dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,
difenyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-titaanidikloridi,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdikloridi,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-hafniumdikloridi,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-titaanidimetyyli,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdimetyyli,
isopropylideenibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-hafniumdimetyyli,
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,

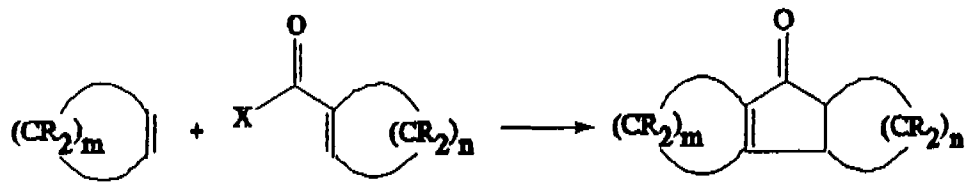
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,
dimetyyligermaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)titaanidikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)hafniumdikloridi,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)titaanidimetyyli,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdimetyyli,
dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)hafniumdimetyyli.

Yksi nimenomainen ryhmä tämän keksinnön mukaisia metalloseeneja ovat yhdisteet, jotka vastaavat kaavaa I, jossa q = 1 ja ryhmä Cp' on substituoimaton syklopentadienyyliryhmä. Divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on edullisesti $>C(CH_3)_2$.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, edellä mainitusta metalloseenien ryhmästä ovat
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)titaanidimetyyli,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdimetyyli,

isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdimetyyli,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-titaanidikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-zirkoniumdikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-hafniumdikloridi,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-titaanidimetyyli,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-zirkoniumdimetyyli,
isopropylideeni(syklopentadienyyli)(oktahydrofluorenyyli)-hafniumdimetyyli.

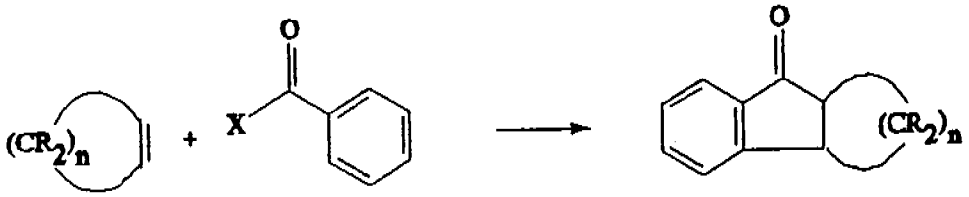
Tämän keksinnön toisena kohteena on menetelmä kaavan II mukaisen syklopentadienyyliyhdisteen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää kaavan V mukaisen sykloalkeenin saattamisen reagoimaan kaavan VI mukaisen sykloalkeenijohdoksen kanssa syklopentenonin aikaansaamiseksi, jolla on kaava VII, jossa symboleilla n, m ja R on ilmoitettu merkitys ja X on ryhmä OH, OR, O(CO)R, Cl tai Br, alla olevan reaktiokaavion mukaisesti:



(V) (VI) (VII)

Tämän keksinnön yhtenä kohteena on vielä menetelmä kaavan III mukaisen syklopentadienyyliyhdisteen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää kaavan V' mukaisen sykloalkeenin saattamisen reagoimaan kaavan VIII mukaisen bentseenijohdoksen kanssa yhdisteen aikaansaamiseksi, jolla

on kaava IX, jossa symboleilla n, m, R ja X on ilmoitettu merkitys, alla olevan reaktiokaavion mukaisesti:



(V) (VIII) (IX)

Molemmat edellä esitetyt reaktiot toteutetaan happamassa väliaineessa. Sopivia happoyhdisteitä, joita voidaan käyttää joko yksittäin tai yhdistelminä, ovat

- mineraalihapot, kuten polyfosforihappo, fosforihappo, rikkihappo, suolahappo, vetybromidihappo;
- orgaaniset hapot ja perhapot, kuten muurahaishappo, etikkahappo, trifluorietikkahappo, fluorisulfonihappo, metaanisulfonihappo, p-tolueenisulfonihappo;
- metallikationit, kuten hopeatetrafluoroboraatti;
- trimetyylisilyylijodidi;
- fosforipentoksidi;

joista polyfosforihappo on edullinen.

Edellä mainitut reaktiot voidaan toteuttaa liuotteessa, esimerkiksi metanolissa, etanolissa, etikkahappoanhydridissä, dikloorimetaanissa, tetrakloorimetaanissa, 1,2-dikloorietaanissa, bentseenissä tai tolueenissa.

Reaktiolämpötila on yleensä alueella -78 - +350 °C, edullisesti 0 - 200 °C ja vielä edullisemmin 65 - 100 °C.

Reaktioaika on yleensä 2 minuutista 24 tuntiin ja edullisesti 1 - 4 tuntia.

Sykloalkeeneja V on kaupan, kun taas 1-sykloalkeenijohdokset VI ja bentseenijohdokset VIII ovat joko kaupan olevia yhdisteitä tai valmistettavissa tunnetuin menetelmin.

Syklopentenonit VII ja yhdisteet IX voidaan sitten muuntaa syklopentadienyyliyhdisteiksi, joilla on vastaavasti kaava II tai III, erilaisin menetelmin.

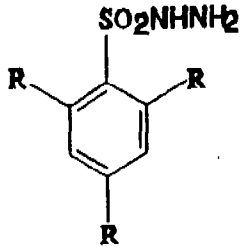
Syklopentenoni VII ja yhdiste IX voidaan esimerkiksi ensin pelkistää ja sen jälkeen dehydratoida, jolloin saadaan syklopentadieeni II.

Pelkisteitä, jotka soveltuvat käytettäviksi pelkistysvaiheessa, ovat esimerkiksi di-isopropyylialumiinihydridi, di-isobutyylialumiinihydridi, litiumalumiinihydridi, alumiinihydridi ja 9-BBN. Dehydratointivaihe voidaan toteuttaa hapon, $SOCl_2$:n tai $POCl_3$:n ollessa läsnä.

Näihin reaktioihin soveltuvista olosuhteista on raportoitu julkaisussa J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2498 ja *ibid.* 83 (1961) 5003.

Vaihtoehtoisesti syklopentenoni VII ja yhdiste IX voidaan muuntaa suoraan syklopentadieeniksi II reaktiolla metallisen sinkin ja trimetyylisilyylikloridin kanssa, kuten julkaisussa J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 935 on kuvattu.

Toisen menetelmän mukaan syklopentenonin VII ja yhdisteen IX voidaan antaa reagoida substituoidun tai substituoimattoman p-tolueenisulfonihappohydratsidin kanssa, jolla on kaava X



(X)

Reaktio toteutetaan liuotteessa, kuten esimerkiksi alkoholissa, tetrahydrofuraanissa (THF), eetterissä, bentseenissä tai tolueenissa, happojen mahdollisesti ollessa läsnä, jolloin saadaan tosyylihydratsoni. Edellä esitetyn reaktion aikana muodostunut vesi voidaan poistaa.

Tällä tavalla saatavan tosyylihydratsonin voidaan sitten antaa reagoida emäksen kanssa haluttujen tuotteiden aikaansaamiseksi. Reaktio toteutetaan liuotteessa, kuten esimerkiksi heksaanissa, pentaanissa, dietyylieetterissä tai N,N,N',N'-tetrametyylietyleenidiamiinissa. Emäksiä, jotka soveltuvat käytettäviksi edellä kuvatussa reaktiossa, ovat esimerkiksi metyylilitium, n-butyylilitium, s-butyylilitium, t-butyylilitium, litium-, natrium- ja kaliumdialkyyliamidi, kalium-t-butoksidi, litium-, natrium- ja kaliumheksametyylidisilyyliatsidi, natriumhydridi ja kaliumhydridi.

Kaavaa I, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmä Cp on sama kuin ryhmä Cp', vastaavien metalloseeniyhdisteiden sillallisia ligandeja voidaan valmistaa antamalla kaavan II tai III mukaisen yhdisteen reagoida ensin yhdisteen kanssa, joka kykenee muodostamaan syklopentadienyylirenkaaseen delokalisoituneen negatiivisen varauksen (anionin), ja sen jälkeen yhdisteen kanssa, jonka kaava on $(YR_p)_qZ_2$, jossa Y, R, z ja q ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia ja substituentit Z, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat halogeeniatomeja tai tosylaattiryhmiä.

Kaavaa I, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmä Cp on eri kuin ryhmä Cp', vastaavien metalloseeniyhdisteiden sillallisia ligandeja voidaan valmistaa antamalla symmetrisen tai asymmetrisen fulveenin reagoida substituoidun Cp-ryhmän anionisen suolan kanssa.

Kaavan I mukaisia metalloseeniyhdisteitä voidaan valmistaa antamalla edellä kuvatulla tavalla valmistettujen sillallisten ligandien tai kaavan II tai III mukaisten syklopentadienyyliyhdisteiden reagoida ensin yhdisteen kanssa, joka kykenee muodostamaan syklopentadienyylirenkaisiin delokalisoituneen negatiivisen varauksen (anionin), ja sen jälkeen yhdisteen kanssa, jonka kaava on MZ_4, jossa M ja substituentit Z ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia.

Kaavan I mukaisia metalloseeniyhdisteitä, joissa q = 0 ja ryhmä Cp on eri kuin ryhmä Cp', voidaan valmistaa antamalla ligandin dianionin reagoida metallin M tetrahalogenidin kanssa, joka reaktio toteutetaan jossakin sopivassa liuotteessa.

Erityisen kätevä menetelmä kaavan I mukaisten metalloseeniyhdisteiden valmistamiseksi, joissa sekä ryhmä Cp että ryhmä Cp' ovat ryhmiä, joilla on kaavaa II, jossa m = 4, on hydrata vastaavat metalloseeniyhdisteet, joissa sekä ryhmä Cp että ryhmä Cp' ovat kaavan III mukaisia ryhmiä. Hydrausreaktio toteutetaan liuotteessa, esimerkiksi CH_2Cl_2:ssa, hydrauskatalyytin, kuten PtO_2:n, ja vedyn ollessa läsnä. Vedyn paine on edullisesti 1 - 100 baaria, ja lämpötila on edullisesti alueella -50 - +50 °C.

Siinä tapauksessa, että ainakin toinen substituenteista X on siinä kaavan I mukaisessa metalloseeniyhdisteessä, joka on määrä valmistaa, muu kuin halogeeni, on välttämätönta korvata ainakin toinen saatavan metalloseenin X-substituentti ainakin yhdellä X-substituentilla, joka ei ole halogeeni.

Reaktio kaavan VI mukaisessa yhdisteessä esiintyvien substituenttien X korvaamiseksi X-substituenteilla, jotka eivät ole halogeeneja, toteutetaan yleisesti käytetyin menetelmin. Esimerkiksi substituenttien X ollessa alkyyliryhmiä metalloseenien voidaan antaa reagoida alkyylimagnesiumhalogenidien (Grignardin reagenssien) tai litiumalkyyliyhdisteiden kanssa.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, kaavan $(YR_p)_qZ_2$ mukaisista yhdisteistä ovat dimetyylidikloorisilaani, difenyylidikloorisilaani, dimetyylidikloorigermanium, 2,2-diklooripropaani, 1,2-dibromietaani ja vastaavat.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, kaavan MZ_4 mukaisista yhdisteistä ovat titaanitetrakloridi, zirkoniumtetrakloridi ja hafniumtetrakloridi.

Keksinnön mukaisen menetelmän yhden toteutusmuodon mukaan kaavaa I, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmä Cp on sama kuin ryhmä Cp', vastaavien metalloseeniyhdisteiden sillallisten ligandien valmistus on tarkoituksenmukaista toteuttaa lisäämällä liuos, joka sisältää orgaanista litiumyhdistettä aproottisessa liuotteessa, liuokseen, joka sisältää yhdistettä II tai III aproottisessa liuotteessa. Näin saadaan aikaan liuos, joka sisältää yhdistettä II tai III anionisessa muodossa, ja se lisätään liuokseen, joka sisältää kaavan $(YR_p)_qZ_2$ mukaista yhdistettä aproottisessa liuotteessa.

Sillallinen ligandi erotetaan näin saatavasta liuoksesta yleisesti käytetyin menetelmin. Ligandi liuotetaan aproottiseen polaariseen liuotteeseen, ja tähän liuokseen lisätään liuos, joka sisältää orgaanista litiumyhdistettä aproottisessa liuotteessa. Näin saatava sillallinen ligandi erotetaan, liuotetaan aproottiseen polaariseen liuotteeseen ja lisätään sen jälkeen suspensioon, joka sisältää yhdistettä MZ_4 poolittomassa liuotteessa. Reaktion päätyttyä aikaansaatu kiinteä tuote erotetaan reaktioseoksesta yleisesti käytetyin menettelytavoin.

Lämpötila pidetään koko prosessin ajan alueella -180 - +80 °C ja edullisesti alueella -20 - +40 °C.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, poolittomista liuotteista, joita voidaan käyttää edellä kuvatussa prosessissa, ovat pentaani, heksaani, bentseeni ja vastaavat.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, aproottisista polaarisista liuotteista, joita voidaan käyttää edellä kuvatussa prosessissa, ovat tetrahydrofuraani, dimetoksietaani, dietyylieetteri, tolueeni, dikloorimetaani ja vastaavat.

Lisäksi tämän keksinnön kohteena on syklopentadieeniligandi, jolla on kaava XI,

$$(YR_p)_q(Cp)(Cp') \qquad (XI)$$

jossa symboleilla Cp, Cp', $(YR_p)_q$, Y, R, p ja q on ilmoitettu merkitys.

Lisäksi tämän keksinnön kohteena on vielä olefiinien polymerointiin soveltuva katalyytti, joka sisältää

(A) metalloseeniyhdisteen, jolla on kaava I ja joka mahdollisesti on orgaanisen alumiiniyhdisteen kanssa, jonka kaava on AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat ryhmiä R^1 tai halogeeneja; muodostamansa reaktiotuotteen muodossa, ja

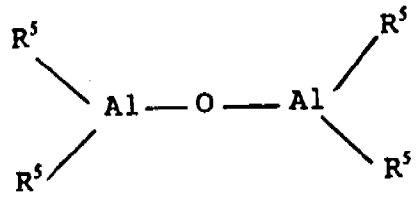
(B) aluminoksaanin, joka mahdollisesti on orgaanisen alumiiniyhdisteen, jonka kaava on AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat edellä esitetyn määritelmän mukaisia; tai yhden tai useamman muun sellaisen yhdisteen kanssa sekoitettuna, joka kykenee muodostamaan alkyylimetalloseenikationin,

välisen reaktion tuotetta.

Komponenttina B käytettävä aluminoksaani voidaan saada aikaan veden ja orgaanisen alumiiniyhdisteen, jonka kaava on AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat edellä esitetyn määritelmän mukaisia sillä varauksella, että ainakin yksi R^4 on muu kuin halogeeni; välisellä reaktiolla. Tässä tapauksessa Al:n ja veden moolisuhde on reaktiossa alueella 1:1 - 100:1.

Alumiinin ja metalloseenin metallin moolisuhde on arvojen 10:1 ja noin 5 000:1 välillä ja edullisesti noin arvojen 100:1 ja 4 000:1 välillä.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävän aluminoksaanin arvellaan olevan suoraketjuinen, haarautunut tai syklinen yhdiste, joka sisältää ainakin yhden ryhmän, joka on tyyppiä



jossa substituentit R^5, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat ryhmiä R^1 tai $-O-Al(R^5)_2$.

Esimerkkejä aluminoksaaneista, jotka soveltuvat käytettäviksi tämän keksinnön mukaisesti, ovat metyylialuminoksaani (MAO) ja isobutyylialuminoksaani (TIBAO).

Myös erilaisten aluminoksaanien seokset ovat sopivia.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, kaavojen AlR^4_3 ja $Al_2R^4_6$ mukaisista alumiiniyhdisteistä ovat $Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$ ja $Al_2(Et)_3Cl_3$, joissa Me = metyyliryhmä, Et = etyyliryhmä, iBu = isobutyyliryhmä ja iHex = isoheksyyliryhmää.

Edellä mainituista alumiiniyhdisteistä trimetyylialumiini (TMA) ja tri-isobutyylialumiini (TIBAL) ovat edullisia.

Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, sellaisista yhdisteistä, jotka kykenevät muodostamaan metalloseenialkyylikationin, ovat yhdisteet, joiden kaava on Y^+Z^-, jossa Y^+ on Brönstedin happo, joka kykenee luovuttamaan protonin ja reagoimaan irreversiibelisti kaavan I mukaisen yhdisteen R^2-substituentin kanssa, ja Z^- on yhteensopiva anioni, joka ei koordinoidu ja joka kykenee stabiloimaan kyseisten kahden yhdisteen reaktion synnyttämän katalyyttisesti aktiivisen lajikkeen ja on riittävän labiili, jotta se voidaan poistaa olefiinisubstraatista. Anioni Z^- sisältää edullisesti yhden tai useampia booriatomeja. Vielä

edullisemmin anioni Z^- on anioni, jonka kaava on BAr_4^-, jossa Ar-substituentit, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat aryyliryhmiä, kuten fenyyli-, pentafluorifenyyli- tai bis(trifluorimetyyli)fenyyliryhmiä. Erityisen edullinen on tetrakis(pentafluorifenyyli)boraatti. Lisäksi voidaan käyttää yhdisteitä, joiden kaava on BAr_3.

Tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää myös inertillä kantaja-aineella. Metalloseeniyhdiste A tai metalloseenin A ja komponentin B välinen reaktiotuote tai komponentti B ja sen jälkeen metalloseeniyhdiste A toisin sanoen kerrostetaan inertin kantaja-aineen pinnalle, kuten esimerkiksi piidioksidille, alumiinioksidille, styreeni-divinyylibentseenikopolymeereille tai polyeteenille.

Näin saatavaa kiinteää yhdistettä käytetään, lisäksi sellaisenaan tai tarvittaessa veden kanssa etukäteen reagoineessa muodossa lisätyn alkyylialumiiniyhdisteen kanssa yhdistettynä, edullisesti kaasufaasipolymeroinnissa.

Tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää edullisesti olefiinien homo- tai kopolymeroinnissa.

Siksi tämän keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä olefiinien polymeroimiseksi, joka menetelmä käsittää reaktion ainakin yhden olefiinimonomeerin polymeroimiseksi edellä kuvatun katalyytin ollessa läsnä.

Edellä mainitun menetelmän yhden nimenomaisen toteutusmuodon mukaan tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää kannattavalla tavalla reaktioissa olefiinien homopolymeroimiseksi, erityisesti eteenin homopolymeroinnissa PE-HD:n valmistamiseksi tai α-olefiinien, kuten propeenin ja 1-buteenin, homopolymeroinnissa.

Käytettäessä kaavaa I, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmä Cp on sama kuin ryhmä Cp', vastaavaa siltametalloseeniyhdistettä saatavilla α-olefiinihomopolymeereilla on

ataktinen rakenne ja ne ovat sen vuoksi suurin piirtein amorfisia. Tämän keksinnön mukaista katalyyttiä käyttämällä on erityisesti mahdollista valmistaa propeenioligomeereja, jolloin tuloksena on allyylipääteyksikköjä; mainittuja oligomeereja voidaan käyttää komonomeereina reaktioissa olefiinien kopolymeroimiseksi.

Yhtenä tämän keksinnön kohteena on sen vuoksi vielä menetelmä propeenin oligomeroimiseksi edellä kuvatun katalyytin ollessa läsnä.

Vaihtoehtoisesti, kun käytetään kaavaa I, jossa q = 1 ja ryhmä Cp' on substituoimaton syklopentadienyyliryhmä, vastaavaa metalloseeniyhdistettä, saatavilla α-olefiinihomopolymeereilla on valtaosaltaan syndiotaktinen rakenne.

Yksi tämän keksinnön mukaisten katalyyttien kiinnostava käyttökohde on vielä eteenin kopolymerointi korkeampien olefiinien kanssa.

Keksinnön mukaisia katalyytteja voidaan käyttää erityisesti PE-LLD:n valmistukseen. Aikaansaatavissa PE-LLD-kopolymeereissa eteeniyksikköjen osuus on 80 - 99 mol-%. Niiden tiheys on 0,87 - 0,95 g/cm^3, ja niille on tunnusomaista tasainen α-olefiinikomonomeerien jakauma.

Komonomeereina käyttökelpoisia olefiineja ovat α-olefiinit, joiden kaava on CH_2=CHR, jossa R on suoraketjuinen, haarautunut tai syklinen alkyyliryhmä, joka sisältää 1 - 20 hiiliatomia, ja syklo-olefiinit.

Esimerkkejä kyseisistä olefiineista ovat propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 1-dekeeni, 1-dodekeeni, 1-tetradekeeni, 1-heksadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-eikoseeni, allyylisykloheksaani, syklopenteeni, syklohekseeni, norborneeni ja 4,6-dimetyyli-1-hepteeni.

Kopolymeerit voivat sisältää myös pieniä määriä yksikköjä, jotka ovat peräisin polyeeneistä, erityisesti suoraketjuisista tai syklisistä, konjugoituneita tai konjugoitumattomia kaksoissidoksia sisältävistä dieeneistä,

kuten esimerkiksi 1,4-heksadieenistä, isopreenistä, 1,3-butadieenistä, 1,5-heksadieenistä tai 1,6-heptadieenistä.

α-olefiineista, joiden kaava on CH_2=CHR, syklo-olefiineista ja/tai polyeeneistä peräisin olevia yksikköjä on läsnä kopolymeereissa 1 - 20 mol-%.

Keksinnön mukaista katalyyttiä voidaan käyttää eteenin ja α-olefiinien, joiden kaava on CH_2=CHR, jossa R on 1 - 10 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja jotka mahdollisesti sisältävät pieniä määriä polyeeneistä peräisin olevia yksikköjä, välisten elastomeeristen kopolymeerien valmistamiseen.

Tyydyttyneet elastomeeriset kopolymeerit sisältävät 15 - 85 mol-% eteeniyksikköjä loppuosan (100 mol-%:ksi) koostuessa yksiköistä, jotka ovat peräisin yhdestä tai useammasta α-olefiinista ja/tai konjugoitumattomia kaksoissidoksia sisältävästä diolefiinista, joka kykenee syklopolymeroitumaan. Tyydyttymättömät elastomeeriset kopolymeerit sisältävät eteenin ja α-olefiinien polymeroitumisesta peräisin olevien yksikköjen ohella myös pienia määriä tyydyttymättömiä yksikköjä, jotka ovat peräisin yhden tai useamman polyeenin kopolymeroitumisesta. Tyydyttymättömien yksikköjen osuus voi olla 0,1 - 5 paino-% ja on edullisesti 0,2 - 2 paino-%.

Elastomeerisilla kopolymeereilla, joita voidaan saada aikaan keksinnön mukaisia katalyyttejä käyttämällä, on arvokkaita ominaisuuksia, kuten esimerkiksi alhainen tuhkapitoisuus ja tasainen komonomeerijakauma kopolymeeriketjun sisällä.

Yksi mainittujen elastomeeristen kopolymeerien arvokas ominaisuus on lisäksi se, että niiden moolimassat ovat riittävän suuria, jotta ne ovat käytännössä kiinnostavia. Itse asiassa mainittujen kopolymeerien rajaviskositeettiarvot (IV) ovat yleensä suurempia kuin 2,0 dl/g ja voivat olla jopa 3,0 dl/g tai suurempiakin. Tämä on merkittävä ja odottamaton etu verrattuna kopolymeereihin,

joita kyetään saamaan aikaan käyttämällä mainitun EP-hakemusjulkaisun 604 908 mukaista metalloseeniyhdistettä.

Käyttökelpoisia α-olefiineja ovat esimerkiksi propeeni, 1-buteeni ja 4-metyyli-1-penteeni. Syklopolymeroitumiskykyisinä, konjugoitumattomia kaksoissidoksia sisältävinä diolefiineina voidaan käyttää 1,5-heksadieeniä, 1,6-heptadieeniä ja 2-metyyli-1,5-heksadieeniä.

Käyttökelpoisia polyeenejä ovat polyeenit, jotka kykenevät muodostamaan tyydyttymättömiä yksikköjä, kuten

- lineaariset, konjugoitumattomia kaksoissidoksia sisältävät dieenit, kuten trans-1,4-heksadieeni, cis-1,4-heksadieeni, 6-metyyli-1,5-heptadieeni, 3,7-dimetyyli-1,6-oktadieeni ja 11-metyyli-1,10-dodekadieeni;
- monosykliset diolefiinit, kuten esimerkiksi cis-1,5-syklo-oktadieeni ja 5-metyyli-1,5-syklo-oktadieeni;
- bisykliset diolefiinit, kuten esimerkiksi 4,5,8,9-tetrahydroindeeni ja 6- ja/tai 7-metyyli-4,5,8,9-tetrahydroindeeni;
- alkenyyli- tai alkylideeninorborneenit, kuten esimerkiksi 5-etylideeni-2-norborneeni, 5-isopropylideeni-2-norborneeni ja ekso-5-isopropenyyli-2-norborneeni;
- polysykliset diolefiinit, kuten esimerkiksi disyklopentadieeni, trisyklo[6.2.1.$0^{2,7}$)]undeka-4,7-dieeni ja sen 4-metyylijohdos;

syklopolymeroitumiskykyiset, konjugoitumattomia kaksoissidoksia sisältävät diolefiinit, kuten 1,5-heksadieeni, 1,6-heptadieeni ja 2-metyyli-1,5-heksadieeni; sekä konjugoituneita kaksoissidoksia sisältävät dieenit, kuten butadieeni ja isopreeni.

Yksi tämän keksinnön mukaisten katalyyttien kiinnostava lisäkäyttökohde on syklo-olefiinipolymeerien valmistus. Monosyklisiä ja polysyklisiä olefiinipolymeereja voidaan joko homopolymeroida tai kopolymeroida, myös lineaaristen olefiinimonomeerien kanssa. Esimerkkejä, jotka eivät ole rajoittavia, sellaisista syklo-olefiinipolymee-

reista, joita voidaan valmistaa käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä, on esitetty EP-hakemusjulkaisuissa 501 370 ja 407 870, joiden sisältö katsotaan liitetyksi tähän selitykseen niiden mainitsemisen seurauksena.

Polymerointiprosessit, joissa käytetään keksinnön mukaisia katalyyttejä, voidaan toteuttaa nestefaasissa, inertin hiilivetyliuotteen mahdollisesti ollessa läsnä, tai kaasufaasissa. Hiilivetyliuote voi olla joko aromaattinen, kuten esimerkiksi tolueeni, tai alifaattinen, kuten esimerkiksi propaani, heksaani, heptaani, isobutaani tai sykloheksaani.

Polymerointilämpötila on yleensä suunnilleen alueella 0 - 250 °C. Erikoisesti menetelmissä PE-HD:n ja PE-LLD:n valmistamiseksi se on yleensä alueella 20 - 150 °C ja erityisesti arvojen 40 °C ja 90 °C välillä, kun taas elastomeerisia kopolymeereja valmistettaessa se on yleensä alueella 0 - 200 °C ja erityisesti arvojen 20 °C ja 100 °C välillä.

Polymeerien moolimassaa voidaan vaihdella yksinkertaisesti muuttamalla polymerointilämpötilaa, katalyyttikomponenttien tyyppiä tai pitoisuutta tai - ja tämä on keksinnön tarjoama etu - käyttämällä moolimassaa sääteleviä aineita, kuten esimerkiksi vetyä

Se, että keksinnön mukaiset katalyytit ovat herkkiä moolimassansäätöaineena käytettävälle vedylle, on odottamatonta ottaen huomioon, että jos polymerointi toteutetaan mainitun EP-hakemusjulkaisun 604 908 mukaisen metalloseeniyhdisteen ollessa läsnä, vedyllä ei ole mitään vaikutusta aikaansaatavien polymeerien moolimassaan, ei edes käytettäessä vetyä olennaisina määrinä.

Moolimassajakaumaa voidaan vaihdella käyttämällä erilaisten syklopentadienyyliyhdisteiden seoksia tai toteuttamalla polymerointi monessa vaiheessa, jotka poikkeavat toisistaan polymerointilämpötilojen ja/tai moolimassaa säätelevien aineiden pitoisuuksien suhteen.

Polymeroinnin saanto riippuu katalyytin metalloseenikomponenttien puhtaudesta. Keksinnön mukaisella menetelmällä saatavaa metalloseenia voidaan sen vuoksi käyttää sellaisenaan tai se voidaan alistaa puhdistuskäsittelyihin.

Erityisen mielenkiintoisia tuloksia saavutetaan, kun katalyytin komponentit saatetaan kosketuksiin keskenään ennen polymerointia. Kontaktiaika on yleensä 1 - 60 minuuttia, edullisesti 5 - 20 minuuttia. Esikontaktissa metalloseenikomponentin A pitoisuus on 10^{-2} - 10^{-8} mol/l, kun taas komponentin B pitoisuus on 10 - 10^{-3} mol/l. Esikontakti toteutetaan yleensä hiilivetyliuotteen ja mahdollisesti pienten määrien monomeeria ollessa läsnä.

Seuraavat esimerkit annetaan pelkästään havainnollistamistarkoituksessa, ei rajoittamistarkoituksessa.

Karakterisoinnit

Rajaviskositeetti (η) on mitattu tetrahydronaftaleenissa lämpötilassa 135 °C.

Moolimassajakauma on määritetty GPC:n avulla Waters 150 -laitetta käyttäen 1,2-diklooribentseenissä lämpötilassa 135 °C.

Sulavirta (MI) on mitattu seuraavissa olosuhteissa: Condition E (I_2: ASTM D-1238): lämpötilassa 190 °C kuormituksella 2,16 kg;
Condition F (I_{21}: ASTM D-1238): kuormituksella 21,6 kg; sulavirtasuhde (MFR) on I_{21}/I_2.

Komonomeerien painoprosenttiosuus kopolymeerissa on määritetty infrapunatekniikalla (IR-tekniikalla).

Todellinen tiheys on mitattu normin ASTM D-1505 mukaisella menetelmällä upottamalla ekstrudoitu polymeerinäyte tiheysgradienttipylvääseen.

Differentiaaliseen pyyhkäisykalorimetriaan (DSC) perustuvat mittaukset on tehty Perkin Elmer Co. Ltd:n valmistamalla DSC-7-laitteella noudattamalla seuraavaa menettelytapaa: Näyte, jonka suuruus on noin 10 mg, kuumenne-

taan lämpötilaan 180 °C skannausnopeudella 10 °C/minuutti, pidetään 5 minuuttia lämpötilassa 180 °C ja jäähdytetään sen jälkeen skannausnopeudella 10 °C/minuutti. Sitten tehdään toinen skannaus samalla tavalla kuin ensimmäinen. Ilmoitetut arvot ovat toisessa skannauksessa saatuja arvoja.

Liukoisuus ksyleeniin lämpötilassa 25 °C on määritetty seuraavalla tavalla: Noin 2,5 g polymeeria ja 250 ml ksyleeniä laitetaan pyöreäpohjaiseen pulloon, joka on varustettu jäähdytyslaitteella ja palautusjäähdyttimellä, ja pidetään typen alla. Pullo kuumennetaan lämpötilaan 135 °C ja sitä sekoitetaan noin 60 minuuttia. Pullon annetaan jäähtyä lämpötilaan 25 °C sekoittaen sitä samalla. Koko seos suodatetaan ja sen jälkeen, kun suodoksesta on haihdutettu liuotetta, kunnes on saavutettu muuttumaton massa, lasketaan liukoisen osan massa.

Ligandien valmistus

Esimerkki 1

2,3-syklotetrametyleeni-indeenin valmistus

Polyfosforihappoon (Aldrich, 200 g) lisättiin bentsoehapon (50 g, 409 mmol) ja syklohekseenin (35,2 g, 428 mmol) seos. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 80 - 90 °C, punertavanruskeaan seokseen lisättiin kylläistä ammoniumsulfaattiliuosta (300 ml). Tulokseksi saatu seos uutettiin sitten dikloorimetaanilla (3 x 200 ml). Orgaaniset osat yhdistettiin ja pestiin perätysten ammoniumhydroksidin 5-%:isella vesiliuoksella (300 ml) ja kylläisellä natriumkarbonaatilla (300 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin sitten Na_2SO_4:llä, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 110 °C paineessa 13 Pa (0,1 mmHg)], jolloin saatiin 31,2 g 2,3-syklotetrametyleeni-indan-1-onia.

Seokseen, joka sisälsi 2,3-syklotetrametyleeni-indan-1-onia (20,0 g, 107 mmol) ja $CeCl_3 \cdot 7H_2O$:a (40 g, 107 mmol) metanolissa (250 ml), lisättiin pienissä erissä natriumboorihydridiä (4,0 g, 107 mmol). Ilmeni voimakasta

kaasun kehittymistä. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 40 °C, raakaseos neutraloitiin HCl:n 10-%:isella vesiliuoksella. Seos uutettiin sitten eetterillä (3 x 250 ml), kuivattiin Na_2SO_4:lla ja väkevöitiin, jolloin saatiin 16,0 g valkeaa kiinteää ainetta.

Kiinteään tuotteeseen sekoitettiin p-tolueenisulfonihappomonohydraattia (0,16 g) liuotettuna tolueeniin (100 ml), ja seosta palautusjäähdytettiin lämpötilassa 110 °C. Kahden tunnin kuluttua raakareaktioseos pestiin perätysten natriumvetykarbonaatin kylläisellä vesiliuoksella (250 ml) ja vedellä (250 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin sitten Na_2SO_4:lla, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 100 °C paineessa 20 Pa (0,15 mmHg)], jolloin saatiin 12,86 g vaaleankeltaista nestettä, joka identifioitiin puhtaaksi 2,3-syklotetrametyleeni-indeeniksi ^{1}H-NMR-spektrinsä perusteella. Tuotteessa havaittiin esiintyvän myös pieni määrä 1,2-syklotetrametyleeni-indeeniä.

Esimerkki 2

1,2-syklotrimetyleeni-indeenin valmistus

Polyfosforihappoon (Aldrich, 1000 g) lisättiin bentsoehappoanhydridin (116,8 g, 513 mmol) ja syklopenteenin (69,8 g, 513 mmol) seos. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 70 - 80 °C, punertavanruskeaan seokseen lisättiin kylläistä ammoniumsulfaattiliuosta (500 ml). Tulokseksi saatu seos uutettiin sitten dikloorimetaanilla (3 x 300 ml). Orgaaniset osat yhdistettiin ja pestiin perätysten ammoniumhydroksidin vesiliuoksella (5-%:inen liuos, 500 ml) ja kylläisellä natriumkarbonaatilla (500 ml). Orgaaninen liuos kuivattiin sitten Na_2SO_4:lla, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 125 °C paineessa 800 Pa (6 mmHg)], jolloin saatiin 42 g 2,3-syklotrimetyleeni-indan-1-onia.

Seokseen, joka sisälsi 2,3-syklotrimetyleeni-indan-1-onia (4,87 g, 28,3 mmol) ja $CeCl_3 \cdot 7H_2O$:a (10,6 g,

28,3 mmol) metanolissa (250 ml), lisättiin pienissä erissä natriumboorihydridiä (1,06 g, 28,3 mmol). Ilmeni voimakasta kaasun kehittymistä. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 40 °C, raakaseos neutraloitiin HCl:n 10-%:isella vesiliuoksella. Seos uutettiin sitten eetterillä (3 x 250 ml), kuivattiin Na_2SO_4:lla ja väkevöitiin, jolloin saatiin 4,2 g valkeaa kiinteää ainetta.

Seosta, joka sisälsi edellä saatua likaisenvalkeaa kiinteää ainetta (4,2 g) ja p-tolueenisulfonihappomonohydraattia (0,84 g) bentseenissä (100 ml), palautusjäähdytettiin lämpötilassa 80 °C. Kahden tunnin kuluttua reaktioseos pestiin perätysten kylläisellä natriumvetykarbonaatilla (100 ml) ja vedellä (100 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin sitten Na_2SO_4:lla, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 100 °C paineessa 670 Pa (5 mmHg)], jolloin saatiin 2,3 g vaaleankeltaista nestettä, joka identifioitiin 1,2-syklotrimetyleeni-indeeniksi ^{1}H-NMR-spektrinsä perusteella.

Esimerkki 3

1,2-sykloheksametyleeni-indeenin valmistus

Polyfosforihappoon (Aldrich, 200 g) lisättiin bentsoehappoanhydridin (85,0 g, 376 mmol) ja syklo-okteenin (82,7 g, 751 mmol) seos. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 80 - 90 °C, punertavanruskeaan seokseen lisättiin kylläistä ammoniumsulfaattiliuosta (300 ml). Tulokseksi saatu seos uutettiin sitten dikloorimetaanilla (3 x 200 ml). Orgaaniset osat yhdistettiin ja pestiin perätysten ammoniumhydroksidin vesiliuoksella (5-%:inen liuos, 300 ml) ja kylläisellä natriumkarbonaatilla (300 ml). Orgaaninen liuos kuivattiin sitten Na_2SO_4:lla, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 125 - 130 °C paineessa 40 Pa (0,3 mmHg)], jolloin saatiin 60,5 g 2,3-sykloheksametyleeni-indan-1-onia.

Seokseen, joka sisälsi 2,3-sykloheksametyleeni-indan-1-onia (25,4 g, 119 mmol) ja $CeCl_3 \cdot 7H_2O$:a (43,9 g, 119 mmol) metanolissa (250 ml), lisättiin pienissä erissä natriumboorihydridiä (4,4 g, 119 mmol). Ilmeni voimakasta kaasun kehittymistä. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 40 °C, raakaseos neutraloitiin HCl:n 10-%:isella vesiliuoksella, uutettiin sitten Et_2O:llä (3 x 250 ml), kuivattiin Na_2SO_4:lla ja väkevöitiin, jolloin saatiin 23,1 g valkeaa kiinteää ainetta.

Seosta, joka sisälsi edellä saatua valkeaa kiinteää ainetta (23,1 g) ja p-tolueenisulfonihappomonohydraattia (1 g) bentseenissä (100 ml), palautusjäähdytettiin lämpötilassa 80 °C. Kahden tunnin kuluttua reaktioseos pestiin perätysten kylläisellä natriumvetykarbonaatilla (250 ml) ja vedellä (250 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin sitten Na_2SO_4:lla, väkevöitiin ja tislattiin alipaineessa [kiehumislämpötila 115 °C paineessa 27 Pa (0,2 mmHg)], jolloin saatiin 14,6 g vaaleankeltaista nestettä, joka identifioitiin 1,2-sykloheksametyleeni-indeeniksi ^{1}H-NMR-spektrinsä perusteella.

Esimerkki 4

Oktahydrofluoreenin valmistus

Kolmikaulaiseen pyöreäpohjaiseen pulloon (250 ml), joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttimellä, laitettiin polyfosforihappoa (16,276 g) ja se kuumennettiin lämpötilaan 70 °C. Lisättiin pisaroittain 1-syklohekseenikarboksyylihappoa (16,276 g) ja sykloheksaania (10,592 g) pitäen reaktiomassan lämpötila arvon 100 °C alapuolella. Seosta sekoitettiin vielä 4,5 tuntia lämpötilassa 78 °C. Tummanpunainen reaktiomassa kaadettiin jään (237 g) sekaan ja neutraloitiin liuoksella, joka sisälsi ammoniumsulfaattia (89 g) vedessä (474 g). Tulokseksi saatu liuos uutettiin sitten liuotebensiinillä (4 x 300 ml) ja dietyylieetterillä (4 x 300 ml). Kaikki orgaaniset kerrokset yhdistettiin, pes-

tiin perätysten ammoniumhydroksidin 5-%:isella vesiliuoksella ja kylläisellä natriumkloridiliuoksella, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin alipaineessa. Tämän raakatuotteen jakotislaus [kiehumislämpötila 130 °C paineessa 400 Pa (3,0 mmHg)] tuotti tulokseksi 10,294 g 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9a-dekahydro-9H-fluoren-9-onia. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 2,73 (q, J = 7 Hz, 1 H), 2,2 - 0,5 (m, 17 H).

Seosta, joka sisälsi edellä saatua tuotetta (4,08 g, 21,47 mmol) ja p-tolueenisulfonihappohydratsidia (4,798 g, 25,76 mmol) vedettömässä etanolissa (5 ml), kuumennettiin palautusjäähdytysolosuhteissa 24,5 tuntia. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja kiinteä aine erotettiin suodattamalla, pestiin vedettömällä etanolilla ja ilmakuivattiin, jolloin saatiin 4,06 g (53 %) 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9a-dekahydrofluoreeni-9-p-tolueenisulfonihappohydratsonia, sp. 160 - 162 °C. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 8,21 (leveä d, J = 8 Hz, 2 H), 7,35 (leveä s, 1 H), 7,30 (leveä d, J = 8 Hz, 2 H), 2,55 (dd, J = 10 Hz, 2,8 Hz, 1 H), 2,42 (3 H), 2,07 - 2,04 (m, 4 H), 1,9 - 1,55 (m, 8 H), 1,30 - 1,10 (m, 5 H).

Liuokseen, joka sisälsi tätä tuotetta (276,5 mg, 0,77 mmol) Et_2O:ssä (15 ml), lisättiin metyylilitiumliuosta (1,4 mol/l Et_2O:ssä; 1,65 ml, 2,35 mmol) typen alla lämpötilassa 0 °C. Syntynyttä oranssia reaktioseosta pidettiin 2 tuntia lämpötilassa 0 °C ja sekoitettiin sitten ympäristön lämpötilassa 15,5 tuntia. Lisättiin pentaanin (15 ml) ja veden (5 ml) seosta. Vesikerros uutettiin pentaanilla (4 x 20 ml). Kaikki orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja väkevöitiin, jolloin saatiin 109,0 g oktahydrofluoreenia. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 5,6 (d, J = 2,21 Hz, 1 H), 2,62 - 0,8 (m, 17 H).

Esimerkki 5

9-metyylioktahydrofluoreenin valmistus

Liuokseen, joka sisälsi 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9a-dekahydrofluoren-9-onia (90,7 mg, 0,477 mmol) tetrahydrofuraanissa (5 ml), lisättiin metyylimagnesiumbromidia (3,0 mol/l Et_2O:ssä; 0,35 ml, 1,05 mmol) pisaroittain typen alla lämpötilassa -78 °C. Syntynyt samea seos pidettiin 3 tuntia lämpötilassa -78 °C, ja sitten sen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin 14 tuntia. Reaktioseos tehtiin happamaksi HCl:n 15-%:isella vesiliuoksella (5 ml) ja uutettiin sen jälkeen Et_2O:llä (4 x 20 ml). Kaikki orgaaniset kerrokset yhdistettiin, pestiin vedellä ja kylläisellä natriumkloridiliuoksella, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin alipaineessa, jolloin saatiin 82,5 g (92 %) 2,3,4,4a,5,6,7,8-oktahydro-9-metyyli-1H-fluoreenia ja 1,3,4,5,6,7,8,9a-oktahydro-9-metyyli-2H-fluoreenia suhteessa 3:1. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 2,6 - 0,9 (m). ^{13}C-NMR-spektri: 155,77, 136,49, 133,51, 111,70, 61,12, 50,29, 42,14, 29,74, 27,41, 25,46, 25,11, 23,38, 22,81.

Esimerkki 6

Trisyklo[6.3.0.$0^{3,7}$)]undeka-1,3(7)-dieeninvalmistus

Polyfosforihappoon (Aldrich, 300 g), jota sekoitettiin 250 ml:n pullossa lämpötilassa 60 °C, lisättiin 1-syklopenteenikarboksyylihapon (11,2 g, 100 mmol) ja syklopenteenin (13,6 g, 200 mmol) suspensio, jota sekoitettiin. Reaktioseosta sekoitettiin 4 tuntia typen alla lämpötilassa 70 - 80 °C. Tummanruskea reaktioseos jäähdytettiin lämpötilaan 30 °C ja kaadettiin jään (300 g) sekaan, ja seosta sekoitettiin voimakkaasti jäähdytyshauteessa. Ruskea massa neutraloitiin sitten kylläisellä ammoniumsulfaattiliuoksella (200 ml). Tulokseksi saatu seos uutettiin sitten Et_2O:llä (5 x 200 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin perätysten vedellä, kylläisellä natriumvetykarbonaattiliuoksella ja vedellä. Pestyt orgaaniset uutto-

liuokset kuivattiin sitten vedettömällä $MgSO_4$:llä ja väkevöitiin alipaineessa. Jäännös tislattiin lämpötilassa 130 - 135 °C paineessa 530 Pa (4 mmHg), jolloin saatiin 3,5 g (25 %) tuotetta, jonka puhtaus oli noin 90 %. Tämä tuote puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä käyttäen eluenttina heksaania ja etyyliasetaattia, jolloin saatiin puhdasta cis-trisyklo[6.3.0.$0^{3,7}$)]undek-1(8)-en-2-onia. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 3,2 (m, 1 H), 3,1 (m, 1 H), 2,5 (m, 2 H), 2,4 (m, 4 H), 1,9 (m, 1 H), 1,6 (m, 4 H), 1,3 (m, 1 H).

Edellä saatu enoni (1,6 g, 10 mmol) liuotettiin metanoliin (25 ml), ja liuokseen lisättiin p-tolueenisulfonihappohydratsidia (2,4 g, 12,5 mmol). Liuosta kuumennettiin typen alla palautusjäähdytysolosuhteissa 4 tuntia. Sen jälkeen liuos väkevöitiin alipaineessa, ja jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin (25 ml) ja liuokseen lisättiin heksaania (12 ml). Samea liuos jäähdytettiin, jolloin saatiin likaisenvalkeaa kiteistä hydratsonia (2,3 g). ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 7,8 - 7,2 (m, 4 H), 3,7 - 3,0 (m, 1 H), 3,3 - 2,8 (ddd, 1 H), 2,3 (3 H), 2,2 - 1,2 (m, 12 H).

Liuokseen, joka sisälsi edellä saatua hydratsonia (0,7 g, 2 mmol) kuivassa THF:ssa (10 ml), lisättiin hitaasti metyylilitiumliuosta (1,4 mol/l Et_2O:ssä; 5 ml, 7 mmol) typen alla lämpötilassa -78 °C. Reaktioseosta sekoitettiin 1 tunti, sitten sen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpötilaan ja lopuksi sitä sekoitettiin vielä 3 tuntia. Reaktioseokseen lisättiin kylläistä ammoniumkloridiliuosta (5 ml) ja se uutettiin Et_2O:llä (20 x 3 ml). Orgaaniset uuttoliuokset yhdistettiin, kuivattiin vedettömällä $MgSO_4$:llä ja väkevöitiin alipaineessa, ja jäännös puhdistettiin kromatografisesti neutraalilla alumiinioksidilla käyttäen eluenttina heksaania, jolloin saatiin trisyklo[6.3.0.$0^{3,7}$)]undeka-1,3(7)-dieeniä (130 mg). ^{1}H-NMR-

spektri ($CDCl_3$): δ 5,8 (d, 1 H), 3,5 - 3,1 (m, 1 H), 2,9 - 1,3 (m, 12 H).

Esimerkki 7

Dimetyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-silaanin valmistus

Seokseen, joka sisälsi esimerkissä 1 saatua 2,3-syklotetrametyleeni-indeeniä (8,0 g, 47 mmol) vedettömässä eetterissä (100 ml) ja jonka lämpötila oli 0 °C, lisättiin pisaroittain n-butyylilitiumia (2,5 mol/l heksaanissa, 18,8 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 3 tuntia. Sitten se jäähdytettiin lämpötilaan 0 °C ja siihen lisättiin diklooridimetyylisilaania (3,0 g, 23,5 mmol). Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu huoneenlämpötilassa 17 tuntia, raakaseos suodatettiin, väkevöitiin ja tislattiin. Tuote kiteytettiin kahdesti etanolista, jolloin saatiin 3,4 g raakatuotetta, jonka sulamislämpötila oli 110 - 112 °C. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 7,60 - 7,02 (m, 8 H), 3,62 - 3,55 (2 leveätä singlettiä, yhteensä 2 H), 2,80 - 1,40 (m, 16 H), -0,20, -0,30 ja -0,32 (3 singlettiä, yhteensä 6 H).

Esimerkki 8

1,2-bis(1,2-syklotetrametyleeni-indenyyli)etaanin valmistus

Seokseen, joka sisälsi esimerkissä 1 saatua 2,3-syklotetrametyleeni-indeeniä (9,0 g, 53 mmol) vedettömässä eetterissä (100 ml) ja jonka lämpötila oli 0 °C, lisättiin pisaroittain n-butyylilitiumia (2,5 mol/l heksaanissa, 21,2 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 3 tuntia. Sitten se jäähdytettiin lämpötilaan -78 °C ja siihen lisättiin dibromietaania (4,68 g, 26,5 mmol). Seos lämmitettiin huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin 30 tuntia. Raakareaktioseos pestiin ammoniumkloridilla, väkevöitiin ja tislattiin mahdollisen reagoimattoman lähtöaineen poistamiseksi. Tuote kiteytettiin sitten etanolista, jolloin saatiin 3,2 g tuotetta, jonka sulamislämpö-

tila oli 170 - 173 °C. ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$): δ 7,3 - 7,0 (m, 8 H), 3,15 (leveä s, 2 H), 2,75 - 1,2 (m, 20 H).

Esimerkki 9

2-syklopentadienyyli-2-(1,2-syklotetrametyleeni-indenyyli)propaanin valmistus

Liuokseen, joka sisälsi syklotetrametyleeni-indeeniä (0,85 g, 5 mmol) THF:ssa (40 ml) ja jota sekoitettiin lämpötilassa 0 °C, lisättiin pisaroittain n-butyylilitiumia (2,5 mol/l heksaanissa, 7,5 ml). Liuos lämmitettiin huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin vielä 16 tuntia. Liuotteet haihdutettiin ja jäljelle jäänyt kiintoaines pestiin heksaanilla. Kiintoaines suspendoitiin sitten uudelleen THF:iin ja liuokseen, jota sekoitettiin, lisättiin lämpötilassa 0 °C pisaroittain 6,6-dimetyylifulveenia (Aldrich). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin vielä 12 tuntia. Reaktioseokseen lisättiin kylläistä ammoniumsulfaattiliuosta ja orgaaninen kerros otettiin talteen, kuivattiin $MgSO_4$:llä ja väkevöitiin sitten alipaineessa. Öljymäinen tuote puhdistettiin edelleen tislaamalla lähtöaineiden poistamiseksi, ja lopullinen puhdistus tehtiin käsittelemällä edellä saatu öljy kahdella ekvivalentilla eetteriin liuotettua metyylilitiumia (1,4 mol/l, 10 mmol), keräämällä kiintoaines talteen ja pesemällä mahdolliset epäpuhtaudet pois vedettömällä Et_2O:llä. Vaaleankeltainen jauhe (1,33 g) kerättiin talteen ja identifioitiin NMR-spektrin perusteella 2-syklopentadienyyli-2-(1,2-syklotetrametyleeni-indenyyli)propaanin dilitiumsuolaksi.

Metalloseenien valmistus

Esimerkki 10

Dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridin valmistus

Dimetyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-silaani (2,2 g, 5,5 mmol) liuotettiin Et_2O:iin (100 ml). Lämpötila laskettiin arvoon 0 °C ja liuokseen, jota sekoi-

tettiin, lisättiin pisaroittain metyylilitiumliuosta (1,4 mol/l Et_2O:ssä, 8 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseos lämmitettiin huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin 17 tuntia. Tämä liuos siirrettiin sitten letkun kautta pulloon, joka sisälsi $ZrCl_4$:a (1,3 g, 5,5 mmol) suspendoituna kuivaan pentaaniin ja jota sekoitettiin lämpötilassa 0 °C. Reaktioseoksen annettiin sitten lämmetä huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin 8 tuntia, ennen kuin se suodatettiin. Suodattimelle kerääntynyt kiintoaines pestiin Et_2O:llä ja pentaanilla ennen alipaineessa kuivaamista. Saatiin 2,58 g kirkkaanoranssia jauhetta, joka puhdistettiin edelleen dikloorimetaanilla uuttamalla. Kiinteä oranssi tuote, joka saatiin poistamalla liuote, koostui raseemisen ja meso-dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridin seoksesta (suhde noin 1:1), kuten sen ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$) osoittaa: δ 7,7 - 6,7 (m, 8 H), 3,2 - 1,3 (m, 16 H), 1,4, 1,23, 1,1 (3 singlettiä noin suhteessa 1:2:1, yhteensä 6 H).

Esimerkki 11

Dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)-zirkoniumdikloridin valmistus

Autoklaaviin (250 ml), joka oli varustettu magneettisekoittimella, laitettiin esimerkissä 10 saatua dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdikloridia (11,749 g), Pt_2O:a (105 mg) ja vastatislattua vedetöntä CH_2Cl_2:a typen alla. Typpikaasukehä korvattiin 5 baarilla vetyä, ja seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 4 tuntia. Paineen poiston jälkeen suspensio suodatettiin typen alla, jäännöstä pestiin CH_2Cl_2:lla, kunnes pesuliuokset olivat värittömiä, viimeksi mainitut yhdistettiin jälleen suodoksen kanssa ja kaikki haihtuvat aineosat poistettiin alipaineessa, jolloin jäi jäljelle 1,354 g kellanvihreää kiinteää ainetta, joka puhdistettiin tarkemmin kiteyttämällä se tolueenista lämpötilassa -20 °C, jolloin saatiin 1,0 g puhdasta kiteistä dimetyyli-

silaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridia, kuten sen ^{1}H-NMR-spektri ($CDCl_3$) osoittaa: δ 2,95 - 2,7 (m, 4 H), 2,65 - 2,2 (m, yhteensä 12 H), 2,05 - 1,3 (m, 16 H), 0,85 (s, 6 H).

Esimerkki 12

Isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridin valmistus

Pulloon, joka sisälsi esimerkissä 9 kuvatulla tavalla valmistettua 2-syklopentadienyyli-2-(1,2-syklotetrametyleeni-indenyyli)propaanin dilitiumsuolaa (1,33 g), lisättiin $ZrCl_4$:a (1,16 g, 5 mmol). Jauheet suspendoitiin tuoreeseen pentaaniin ja suspensiota sekoitettiin yön yli. Kiintoaines kerättiin suodattamalla, pestiin pentaanilla ja kuivattiin sitten alipaineessa. Saatiin talteen vaaleanruskeata jauhetta (1,82 g), jonka ^{1}H-NMR-analyysi osoitti olevan otsikon mukaista tuotetta.

Esimerkki 13

Isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridin valmistus

Pulloon, joka sisälsi esimerkissä 9 kuvatulla tavalla valmistettua 2-syklopentadienyyli-2-(1,2-syklotetrametyleeni-indenyyli)propaanin dilitiumsuolaa (1,67 g), lisättiin $HfCl_4$:a (1,6 g, 5 mmol). Jauheet suspendoitiin tuoreeseen pentaaniin ja suspensiota sekoitettiin yön yli. Kiintoaines kerättiin suodattamalla, pestiin pentaanilla ja kuivattiin sitten alipaineessa. Saatiin talteen vaaleanruskeata jauhetta (2,22 g), jonka ^{1}H-NMR-analyysi osoitti olevan otsikon mukaista tuotetta.

Polymeroinnit

Metyylialuminoksaani (MAO)

Käytettiin kaupallista tuotetta (Schering, MW 1400) 30-painoprosenttisena tolueeniliuoksena. Sen jälkeen kun haihtuvat jakeet oli poistettu alipaineessa, lasimainen aine murskattiin hienoksi valkean jauheen aikaansaami-

seksi, jota käsiteltiin edelleen 4 tuntia alipaineessa [13 Pa (0,1 mmHg)] lämpötilassa 40 °C. Näin saatavalla jauheella on hyvät solumisominaisuudet.

Isobutyylialuminoksaani (TIBAO)

Käytettiin kaupallista tuotetta (Schering) sellaisenaan 30-painoprosenttisena sykloheksaaniliuoksena.

Muunnettu metyylialuminoksaani (M-MAO)

Käytettiin kaupallista (Ethyl) isopar C -liuosta (62 g Al/l) sellaisena kuin se saatiin.

Katalyyttiliuoksen valmistus

Katalyyttiliuos valmistettiin liuottamalla tunnettu määrä metalloseenia tunnettuun määrään tolueenia, siirtämällä pieni erä tätä liuosta sitten tolueeniliuokseen, joka sisälsi toivotun määrän kokatalyyttiä, jolloin saatiin kirkas liuos, jota sekoitettiin 5 - 10 minuuttia ympäristön lämpötilassa ja joka injektoitiin sitten autoklaaviin polymerointilämpötilassa monomeerin ollessa läsnä.

Esimerkki 14

Eteenin polymerointi

Büchi-autoklaaviin, jossa oli lasinen 1 litran perusastia, joka oli varustettu vaipalla, kierukkasekoittimella ja lämpövastuksella ja yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätelyä varten, josta oli poistettu kaasut heksaaniin tehdyllä $AliBu_3$-liuoksella ja joka oli kuivattu kuumentamalla typpivirran alla, lisättiin n-heksaania (0,4 l, puhdistettu johtamalla se alumiinioksidipylvään läpi) typpivirrassa ja lämpötila säädettiin arvoon 50 °C.

Autoklaaviin, joka oli eteenivirtauksen alaisena, injektoitiin lämpötilassa 50 °C tolueeniliuos, joka sisälsi esimerkissä 10 kuvatulla tavalla valmistettua dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdikloridia (0,1 mg) ja TIBAO:ta (0,9 mmol Al:ksi laskettuna), paine nostettiin arvoon 4 baaria ja tehtiin polymerointi vakiopaineessa ja -lämpötilassa (1 tunti).

Saatiin eristetyksi 8,5 g polyeteeniä, jonka rajaviskositeetti oli 13,4 dl/g.

Esimerkki 15

Eteenin polymerointi

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun vaipalliseen autoklaaviin (1,35 l), joka oli varustettu ankkurisekoittimella ja lämpövastuksella ja yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätelyä varten ja joka oli kuivattu aikaisemmin monomeerivirran alla lämpötilassa 70 °C, laitettiin eteenivirran alla vettä (45 mg) ja heksaania (0,7 l, puhdistettu johtamalla se aktivoitua alumiinioksidia sisältävän pylvään läpi). Autoklaavin lämpötila säädettiin sitten arvoon 80 °C.

Autoklaaviin injektoitiin ruostumattomasta teräksestä valmistetun pienen pullon kautta tolueeniliuos (5,7 ml), joka sisälsi esimerkissä 10 kuvatulla tavalla valmistettua dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridia (0,56 mg) ja $AliBu_3$:a (5 mmol Al:ksi laskettuna), paine nostettiin arvoon 11 baaria ja tehtiin polymerointi vakiopaineessa ja -lämpötilassa (1 tunti). Saatiin eristetyksi 17,2 g polyeteeniä, jonka rajaviskositeetti oli 8,2 dl/g.

Esimerkki 16

Eteenin polymerointi

Polymerointi toteutettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 15, mutta käytettiin 90 mg vettä ja katalyyttiä, joka valmistettiin liuottamalla esimerkissä 11 valmistettua dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridia (1,13 mg) ja $AliBu_3$:a (10 mmol Al:ksi laskettuna) tolueeniin (11 ml). Saatiin eristetyksi 15 g polyeteeniä, jonka rajaviskositeetti oli 2,4 dl/g.

Esimerkki 17

Propeenin polymerointi

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun vaipalliseen autoklaaviin (2,3 l), joka oli varustettu sekoitti-

mella ja lämpövastuksella ja yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätelyä varten ja joka oli kuivattu aikaisemmin propeenivirrassa lämpötilassa 70 °C, laitettiin propeenia (750 g). Autoklaavin lämpötila säädettiin sitten arvoon 50 °C. Autoklaaviin injektoitiin ruostumattomasta teräksestä valmistetun pienen pullon kautta tolueeniliuos (25,8 ml), joka sisälsi esimerkissä 10 kuvatulla tavalla valmistettua dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridia (5 mg) ja MAO:ta (1,04 g), ja tehtiin polymerointi vakiolämpötilassa (1 tunti). Saatiin eristetyksi 103 g ataktista polypropeenia, jonka rajaviskositeetti oli 0,26 dl/g.

Esimerkki 18

Propeenin oligomerointi

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun vaipalliseen autoklaaviin (2,3 l), joka oli varustettu sekoittimella ja lämpövastuksella ja yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätelyä varten ja joka oli kuivattu aikaisemmin propeenivirrassa lämpötilassa 70 °C, laitettiin propeenia (750 g). Autoklaavin lämpötila säädettiin sitten arvoon 50 °C. Autoklaaviin injektoitiin ruostumattomasta teräksestä valmistetun pienen pullon kautta tolueeniliuos (25,8 ml), joka sisälsi esimerkissä 11 kuvatulla tavalla valmistettua dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridia (5 mg) ja MAO:ta (1,04 g), ja tehtiin polymerointi vakiolämpötilassa (1 tunti). Saatiin eristetyksi 4 g propeenioligomeereja, joiden keskimääräinen oligomeroitumisaste oli 45. ^{1}H-NMR-analyysi osoitti oligomeerien olevan noin 95-%:isesti allyylipäätteisiä.

Esimerkki 19

Propeenin polymerointi

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun vaipalliseen autoklaaviin (1,35 l), joka oli varustettu sekoittimella ja lämpövastuksella ja yhdistetty termostaattiin lämpötilan säätelyä varten ja joka oli kuivattu aikaisem-

min propeenivirrassa lämpötilassa 70 °C, laitettiin propeenia (480 g). Autoklaavin lämpötila säädettiin sitten arvoon 50 °C. Autoklaaviin injektoitiin ruostumattomasta teräksestä valmistetun pienen pullon kautta liuos (14 ml), joka sisälsi esimerkissä 12 kuvatulla tavalla valmistettua isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridia (7 mg) liuotettuna tolueeniin (7 ml) ja Isopar C:hen tehtyyn M-MAO-liuokseen (7 ml), ja tehtiin polymerointi vakiolämpötilassa (1 tunti). Saatiin eristetyksi 201 g polypropeenia, jonka rajaviskositeetti oli 0,61 dl/g, sulamislämpötila oli 108,8 °C ΔH:n ollessa 26,4 J/g ja M_w/M_n oli 2,29. ^{13}C-NMR-analyysi osoitti polymeerin olevan valtaosaltaan syndiotaktista.

Esimerkit 20 - 23

Eteenin kopolymerointi 1-buteenin kanssa

Teräsautoklaaviin (2,62 l), joka oli varustettu siipisekoittimella, syötettiin vedettömän typpikaasukehän alla vettä (3,8 mmol), nestemäistä propaania (1,26 l) ja taulukossa 1 ilmoitetut määrät eteeniä, 1-buteenia ja vetyä. Lämpötila nostettiin arvoon 45 °C ja lisättiin tolueeniliuos (5 ml), joka sisälsi tri-isobutyylialumiinia (TIBAL, 7,7 mmol) ja taulukossa 1 ilmoitetun määrän dimetyylisilanyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdikloridia, joiden oli annettu olla esikosketuksessa keskenään 5 minuuttia monomeerien olematta läsnä. Lämpötila nostettiin sitten arvoon 50 °C ja eteenin ja vedyn paine pidettiin vakioina koko 2-tuntisen kokeen ajan, joka toteutettiin sekoituksen alaisena. Reagoimattomien monomeerien poiston jälkeen polymeeri erotettiin metanolilla pesemällä ja alipaineessa kuivaamalla.

Polymerointiolosuhteet ja saannot on ilmoitettu taulukossa 1. Saatujen kopolymeerien karakterisointitiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkit 24 - 27 (vertailuesimerkit)

Eteenin kopolymerointi 1-buteenin kanssa

Toimittiin esimerkeissä 20 - 23 kuvatun menettelytavan mukaisesti sillä erotuksella, että dimetyylisilanyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridin sijasta käytettiin dimetyylisilaanidiyylibis(fluorenyyli)zirkoniumdikloridia ja että polymerointi toteutettiin lämpötilassa 40 °C.

Polymerointiolosuhteet ja saannot on ilmoitettu taulukossa 1. Saatujen kopolymeerien karakterisointitiedot on esitetty taulukossa 2.

Verrattaessa näitä tietoja esimerkeissä 20 - 23 aikaansaatujen kopolymeerien tietoihin käy selvästi ilmi, että vaikka vedyllä ei ole näissä polymeroinneissa vaikutusta aikaansaatavien polymeerien moolimassaan, vedyn käyttö keksinnön mukaisten katalyyttien avulla toteutetuissa polymerointireaktioissa - jopa niin pieninä määrinä käytettäessä, että sillä ei ole negatiivista vaikutusta prosessin saantoihin - tekee mahdolliseksi säädellä aikaansaatavien polymeerien moolimassaa sellaisiin sulavirta-arvoihin saakka, joilla on mielenkiintoa käytännössä.

Esimerkit 28 - 30

Eteenin kopolymerointi propeenin kanssa

Autoklaaviin (4,25 litraa), joka oli varustettu sekoittimella, painemittarilla, lämpömittarilla, katalyytin lisäykseen tarkoitetulla systeemillä, monomeerinsyöttöjohdoilla ja lämmönsäätelyvaipalla ja huuhdottu eteenillä lämpötilassa 80 °C, laitettiin taulukossa 3 ilmoitetut määrät propeenia ja eteeniä huoneenlämpötilassa. Autoklaavin lämpötila säädettiin sitten 5 °C polymerointilämpötilaa alemmaksi.

Katalyyttiliuos valmistettiin seuraavasti: Liuokseen, joka sisälsi dimetyylisilanyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridia tolueenissa (3 ml tolueenia/mg metalloseenia), lisättiin liuos, joka sisälsi

TIBAO:ta tolueenissa (0,2 g TIBAO:ta/ml liuosta). Liuosta pidettiin 5 minuuttia lämpötilassa 20 °C samalla sekoittaen, ja sitten se injektoitiin autoklaaviin sellaisen eteeni-propeeniseoksella muodostetun paineen alla, että liuoksessa pidettiin yllä edellä ilmoitetut suhteelliset pitoisuudet. Lämpötila säädettiin sitten nopeasti polymeroinnin edellyttämiin arvoihin. Aikaansaatu polymeeri eristettiin poistamalla reagoimattomat monomeerit ja sen jälkeen alipaineessa kuivaamalla.

Polymerointiolosuhteet, saannot ja saatujen kopolymeerien karakterisointitiedot on ilmoitettu taulukossa 3. Mitään sulamislämpötilaa ei ollut havaittavissa DSC-analyysissä.

Verrattaessa näitä tietoja EP-hakemusjulkaisun 632 066 esimerkkien 1 - 5 mukaisten kopolymeerien tietoihin, jotka jälkimmäiset kopolymeerit saatiin aikaan käyttämällä dimetyylisilanyylibis(fluorenyyli)zirkoniumdikloridiin perustuvaa katalyyttiä, käy selvästi ilmi, että yhdenmukaisilla komonomeeripitoisuuksilla EP-hakemusjulkaisun 632 066 mukaisten kopolymeerien rajaviskositeetit ovat huomattavasti alempia kuin keksinnön mukaista katalyyttiä käyttämällä aikaansaatujen polymeerien rajaviskositeetit.

Taulukko 1

Esimerkki	Zirkonoseeni (mg)	Al/Zr (mol)	1-buteeni (ml)	Eteeni (bar)	H_2 (bar)	Saanto (g pol.)	Aktiivisuus ($kg_{pol}/g_{Zr}h$)
20	4,30	1000	220	17,3	0	172	122,1
21	4,00	1075	220	17,3	0,05	152	116,0
22	4,00	1075	140	18,9	0,06	205	156,4
23	4,00	1075	300	16,4	0,07	206	157,2
24 (vert.)	6,00	1000	200	16,2	0,03	160	80,2
24 (vert.)	6,00	1000	160	16,7	0,13	265	132,8
25 (vert.)	6,00	1000	170	17,3	0,74	125	62,6
26 (vert.)	6,00	1000	190	18,3	2,06	15	7,5

Taulukko 2

Esimerkki	[η] (dl/g)	Sulavirta			1-buteeni (paino-%)	Tiheys (g/cm^3)	DSC		M_w/M_n	Ksyleeniin liukeneva osuus (paino-%)
		I_2 (g/10')	I_{21} (g/10')	MFR			Tm(II) (°C)	ΔH_f (J/g)		
20	1,91	n.d.	7,5	n.d.	10,7	0,9051	93	57	n.a.	n.a.
21	1,78	0,57	16,5	28,9	11,1	0,9030	95	73	3,6	3,6
22	1,65	1,10	31,0	28,2	9,1	0,9165	106	88	3,6	n.a.
23	1,48	2,82	68,1	24,1	17,1	0,9026	88	57	n.a.	15,7
24 (vert.)	3,66	n.d.	n.d.	n.d.	13,0	0,8940	78	23	n.a.	n.a.
25 (vert.)	4,45	n.d.	n.d.	n.d.	9,7	0,9000	92	73	2,9	n.a.
26 (vert.)	3,82	n.d.	n.d.	n.d.	13,0	0,9032	92	77	n.a.	0,2
27 (vert.)	3,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.d. = ei määritettävissä

n.a. = ei saatavissa

19.01.96 365.21

Taulukko 3

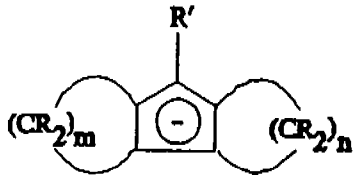
Esimerkki	Zr ($mmol \cdot 10^{-3}$)	Al/Zr (mol)	C_2-neste-faasi (paino-%)	Kokonais-paine (bar)	T (°C)	Aika (min)	Saanto (g)	Aktiivisuus (kg_{pol}/g_{Zr})	C_2-yksikõt (paino-%)	IV (dl/g)
28	4,31	2610	20,00	29,3	40	120	48	849,4	48,0	2,04
29	4,31	2610	29,00	35,3	40	120	56	941,0	56,1	2,44
30	4,31	2610	34,14	32,0	30	120	80	658,7	64,7	3,07

Patenttivaatimukset:

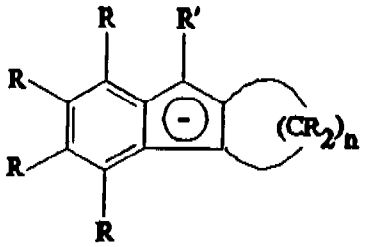
1. Metalloseeniyhdiste, jolla on kaava (I),

$$(YR_p)_q(Cp)(Cp')MX_2 \qquad (I)$$

jossa
Cp on ryhmä, jolla on kaava (II) tai (III),

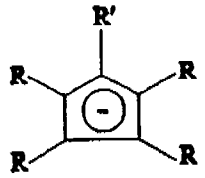


(II)



(III)

joissa m ja n, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat kokonaislukuja kahdesta kuuteen ja edullisesti kolmesta viiteen;
Cp' on ryhmä, jolla on kaava (II), (III) tai (IV);



(IV)

$(YR_p)_q$ on divalenttinen siltaryhmä, joka liittää mainitut kaksi ryhmää Cp ja Cp' toisiinsa ja jossa Y on vapaavalintaisesti C, Si, Ge, N tai P, p on 1, kun Y on N tai P, ja 2, kun Y on C, Si tai Ge, ja q voi olla 0, 1, 2 tai 3;
M on siirtymämetalli Ti, Zr tai Hf;

substituentit X, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat halogeeniatomeja tai ryhmiä -OH, -SH, R, -OR, -SR, $-NR_2$ tai $-PR_2$;

substituentit R, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliryhmiä, C_{3-20}-sykloalkyyliryhmiä, C_{2-20}-alkenyyliryhmiä, C_{6-20}-aryyliryhmiä, C_{7-20}-alkyyliaryyliryhmiä tai C_{7-20}-aryylialkyyliryhmiä, jotka mahdollisesti sisältävät Si- tai Ge-atomeja, ja lisäksi kaksi ryhmän Cp tai Cp' vierekkäistä R-substituenttia voi muodostaa 5 - 8 C-atomia käsittävän renkaan ja lisäksi kaksi saman YR_2-ryhmän tai kahden vierekkäisen YR_2-ryhmän R-substituenttia voi muodostaa 3 - 8 atomia käsittävän renkaan;

kun q = 0, substituentit R' ovat substituenttien R määritelmän mukaisia, ja kun q = 1, 2 tai 3, ryhmien Cp ja Cp' kaksi R'-substituenttia muodostaa yhdessä divalenttisen ryhmän $(YR_p)_q$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa substituentit R ovat vetyatomeja.

3. Jomman kumman patenttivaatimuksista 1 ja 2 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on jokin ryhmistä CR_2, SiR_2, GeR_2, NR, PR ja $(CR_2)_2$.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on jokin ryhmistä $Si(CH_3)_2$, CH_2, $(CH_2)_2$ ja $C(CH_3)_2$.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa siirtymämetalli M on Zr.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa substituentit X ovat klooriatomeja tai metyyliryhmiä.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa q on muu kuin 0 ja ryhmät Cp ja Cp' ovat ryhmiä, joilla on kaava (II) tai (III).

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa ryhmät Cp ja Cp' ovat keskenään samanlaisia.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on ryhmä $Si(CH_3)_2$.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa q = 1, ryhmä Cp on kaavan (II) tai (III) mukainen ryhmä ja ryhmä Cp' on substituoimaton syklopentadienyyliryhmä.

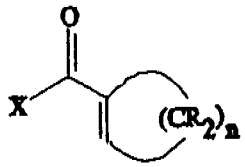
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen metalloseeniyhdiste, jossa divalenttinen ryhmä $(YR_p)_q$ on ryhmä $C(CH_3)_2$.

12. Menetelmä kaavan (II) mukaisen syklopentadienyyliyhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sykloalkeenin, jolla on kaava (V),



(V)

annetaan reagoida happamassa väliaineessa 1-sykloalkeenijohdoksen kanssa, jolla on kaava (VI),



(VI)

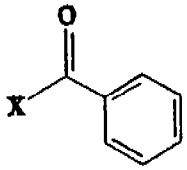
joissa kaavoissa symboleilla n, m ja R on ilmoitettu merkitys ja X on ryhmä OH, OR, O(CO)R, Cl tai Br.

13. Menetelmä kaavan (III) mukaisen syklopentadienyyliyhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sykloalkeenin, jolla on kaava (V'),



(V')

annetaan reagoida happamassa väliaineessa bentseenijohdoksen kanssa, jolla on kaava (VIII),



(VIII)

joissa kaavoissa symboleilla n, m, R ja X on edellä ilmoitettu merkitys.

14. Syklopentadieeniligandi, jolla on kaava (XI),

$$(YR_p)_q(Cp)(Cp') \qquad (XI)$$

jossa symboleilla Cp, Cp', $(YR_p)_q$, Y, R, p ja q on edellä ilmoitettu merkitys q:n ollessa muu kuin 0.

15. Olefiinien polymerointiin soveltuva katalyytti, joka sisältää

(A) metalloseeniyhdisteen, jolla on kaava (I) ja joka mahdollisesti on orgaanisen alumiiniyhdisteen kanssa, jonka kaava on AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat ryhmiä R^1 tai halogeeneja; muodostamansa reaktiotuotteen muodossa, ja

(B) aluminoksaanin, joka mahdollisesti on orgaanisen alumiiniyhdisteen, jonka kaava on AlR^4_3 tai $Al_2R^4_6$, joissa substituentit R^4, jotka voivat olla samoja tai toisistaan poikkeavia, ovat edellä esitetyn määritelmän mukaisia; tai yhden tai useamman muun sellaisen yhdisteen kanssa sekoitettuna, joka kykenee muodostamaan alkyylimetalloseenikationin,

välisen reaktion tuotetta.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen katalyytti, jossa kaavan (I) mukainen metalloseeniyhdiste on dimetyylisilaanidiyylibis(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)-zirkoniumdikloridi, dimetyylisilaanidiyylibis(oktahydrofluorenyyli)zirkoniumdikloridi, isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)zirkoniumdikloridi tai isopropylideeni(syklopentadienyyli)(2,3-syklotetrametyleeni-inden-1-yyli)hafniumdikloridi.

17. Patenttivaatimuksen 15 tai 16 mukainen katalyytti, jossa aluminoksaani on metyylialuminoksaani.

18. Menetelmä olefiinien polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää reaktion ainakin yhden olefiinimonomeerin polymeroimiseksi jonkin patenttivaatimuksista 15 - 17 mukaisen katalyytin ollessa läsnä.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidaan eteeniä korkeampien olefiinien kanssa.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan PE-LLD-kopolymeeria.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan eteenin ja α-olefiinien, joiden kaava on CH_2=CHR, jossa R on 1 - 10 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja jotka mahdollisesti sisältävät pieniä määriä polyeeneistä peräisin olevia yksikköjä, välinen elastomeerinen kopolymeeri.

22. Menetelmä propeenin oligomeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se toteutetaan jonkin patenttivaatimuksista 15 - 17 mukaisen katalyytin ollessa läsnä.