



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT



FI000119430B

(10) FI 119430 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.11.2008

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C08F 4/602 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

971823

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

29.04.1997

(24) Alkupaivä - Löpdag

27.10.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

27.06.1997

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/NL95/00372

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

31.10.1994 NL 9401800 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •DSM N.V., Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Van Beek, Johannus Antonius Maria, St. Servaasbolwerk 10, 6211 NB Maastricht, ALANKOMAAT, (NL)

2 •Van Doremaele, Gerardus Henricus Josephus, Op de Hoef 6, 6132 HN Sittard, ALANKOMAAT, (NL)

3 •Gruter, Gerardus Johannes Maria, Ravelijnstraat 23, 6217 LW Maastricht, ALANKOMAAT, (NL)

4 •Arts, Henricus Johannes, Montjolestraat 4, 6151 JD Sittard, ALANKOMAAT, (NL)

5 •Eggels, Guillaume Hermanus Maria Rene, Hammelmolen 43, 6086 BE Roggel en Neer, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Katalysaattorikoostumus ja menetelmä olefiinin polymerointiin

Katalysatorsammansättning och förfarande för polymerisering av en olefin

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 0416815 B1, US 5086134 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uutta katalysaattorikoostumusta, joka soveltuu olefiinin polymerointiin ja joka käsittää pelkistettyä siirtymämetallikompleksia ja kokatalysaattoria. Keksinnölle on tunnusomaista, että siirtymämetallikompleksi koostuu pelkistetystä siirtymämetallista, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä 4-6, monihampaisen monoanionisen ligandin ja kahden monoanionisen ligandin kanssa. Erityisesti pelkistetty siirtymämetalli on titaania (Ti).

Uppfinningen avse en ny katalysatorsammansättning, som lämpar sig för polymerisering av en olefin och som omfattar ett reducerat övergångsmetallkomplex och en kokatalysator. Uppfinningen kännetecknas av, att övergångsmetallkomplexet består av en reducerad övergångsmetall, som är vald bland grupperna 4-6 av det periodiska systemet av grundämnen, med en multidentat monoanjonisk ligand och två monoanjoniska ligander. Den reducerade övergångsmetallen är speciellt titan (Ti).

Katalysaattorikoostumus ja menetelmä olefiinin polymerointiin
Katalysatorsammansättning och förfarande för polymerisering av
en olefin

5

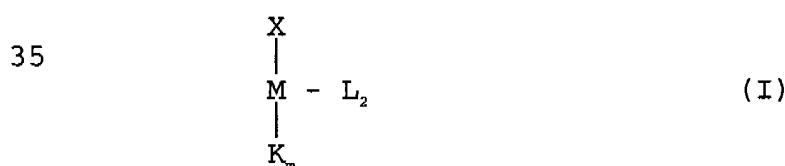
Keksintö koskee katalysaattorikoostumusta, joka soveltuu olefiinin polymerointiin ja käsittää pelkistettyä siirtymämetallikompleksia ja kokatalysaattoria. Keksintö koskee myös menetelmää olefiinin polymeroimiseksi sellaisella katalysaattorikoostumuksella.

Katalysaattorikoostumukset, jotka käsittävät pelkistettyä siirtymämetallikompleksia ja kokatalysaattoria, tunnetaan julkaisusta WO-A-93/19104, jossa kuvataan alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 4 pelkistetyn siirtymämetallin kompleksit, johon siirtymämetalliin on liittynyt kaksihampainen dianioninen ligandi. Vastaavantapaisia koordinaatiokatalyyttejä tunnetaan myös julkaisuista EP-416 815 B1 ja US-5 086 134.

Keksinnön mukainen katalysaattorikoostumus eroaa siitä siinä, että siirtymämetallikompleksi koostuu pelkistetystä siirtymämetallista, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä 4 - 6 yhdistettynä monihampaisen monoanionisen ligandin X ja kahden monoanionisen ligandin L samoin kuin, mahdollisesti, ylimääräisten ligandien K kanssa.

Sellaista katalysaattorikoostumusta ei ole kuvattu aikaisemmin, eikä käytetty olefiinin polymeroinnissa.

Keksinnön mukaiselle katalysaattorikoostumukselle on tunnusomaista, että siirtymämetallikompleksilla on seuraava kaavan I mukainen rakenne:



jossa X on $(\text{Ar}-\text{R})_s\text{Y}(-\text{R}-\text{DR}'_n)_q$

ja symboleilla on seuraavat merkitykset:

- M pelkistetty siirtymämetalli alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 4, 5 tai 6,
 X monihampainen monoanioninen ligandi,
 5 Y syklopentadienyyliryhmä, amidino- tai fosfidinoryhmä, joka on liittynyt M:ään,
 R liitosryhmä Y-ryhmän ja DR'_n tai Ar-ryhmän välillä,
 D elektroneja luovuttava heteroatomi, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 15 tai 16,
 10 R' substituentti,
 Ar elektroneja luovuttava aryyli-ryhmä,
 L monoanioninen ligandi, joka on liittynyt M:ään, syklopentadienyyliryhmää, amidino- tai fosfidinoryhmää lukuun ottamatta,
 15 K neutraali tai anioninen ligandi, joka on liittynyt M:ään,
 m K-ryhmien lukumäärä,
 n D:hen liittyneiden R'-ryhmien lukumäärä,
 q ja s $q + s \geq 1$.

20

Muutamia esimerkkejä keksinnön mukaisista siirtymämetallikomplekseista esitetään taulukossa 5.

Seuraavassa käsitellään siirtymämetallikompleksin eri komponentteja (ryhmiä) yksityiskohtaisemmin.

a) Siirtymämetalli (M-ryhmä)

Kompleksissa oleva siirtymämetalli on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä 4 - 6 (katso uutta IUPAC-järjestelmää, joka esitetään kannen sisäpuolellateoksessa the Handbook of Chemistry and Physics, 70. painos, 1989/1990). Edullisemmin siirtymämetalli on ryhmästä 4; suurin suosituimmuus annetaan titaanille (Ti) siirtymämetallina.

35 Siirtymämetalli on kompleksissa läsnä pelkistyneessä muodossa, mikä tarkoittaa, että siirtymämetalli on pelkistyneessä hapetusasteessa. 'Pelkistyneellä hapetusasteella' tarkoitetaan ha-

petusastetta, joka on alhaisempi kuin korkein mahdollinen hapetusaste (enimmillään M^{3+} ryhmän 4 siirtymämetallilla, enimmillään M^{4+} ryhmän 5 siirtymämetallilla ja enimmillään M^{5+} ryhmän 6 siirtymämetallilla).

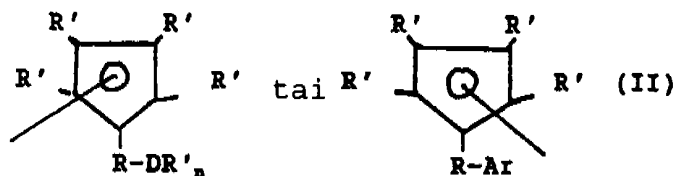
5

b) X-ryhmä

X-ryhmä on monihampainen monoanioninen ligandi, joka koostuu kolmesta komponentista: Y-ryhmästä (syklopentadienyyli-ryhmästä, amidino- tai fosfidinoryhmästä), liitosryhmästä (sillasta) R ja DR'_n - tai Ar-ryhmästä (luovuttajasta). Monihampainen monoanioninen ligandi on ligandi, joka on liittynyt kovalenttisesti siirtymämetalliin yhdessä kohdassa (anionisessa kohdassa, Y) ja voi olla liittynyt koordinatiivisesti siirtymämetalliin yhdessä (kaksihampainen) muussa kohdassa tai useissa (kolmihampainen, nelihampainen, ja vastaavat) kohdissa (D- tai Ar-ryhm(ä/ie)n kautta). Esimerkkejä kolmihampaisista monoanionisista ligandeista ovat $Y-R-DR'_{n-1}-R-DR'_n$ ja $Y(-R-DR'_n)_2$.

c) Y-ryhmä

Y-ryhmä voi olla substituoitu syklopentadienyyli-ryhmä (Cp-ryhmä), jolloin ryhmässä Y on läsnä substituution mahdollisuus T-ryhmän kohdalla olevan substituution lisäksi. Yksi tai useita substituentaista renkaassa on $R-DR'_n$ -ryhmä tai R-Ar -ryhmä. Esimerkkejä X -ryhmästä, jossa on sellainen Y -ryhmä (tai ligandi) ovat seuraavat rakenteet (joissa on substituentteja renkaassa):



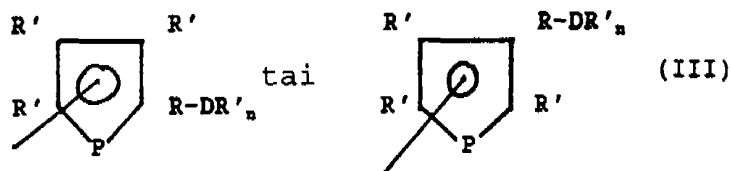
30

Cp-ryhmä voi olla myös heterosyklopentadienyyli-ryhmä. Tässä ja jatkossa heterosyklopentadienyyli-ryhmän (kutsutaan jatkossa myös 'heteroligandiksi') ymmärretään olevan ryhmä, joka on johdettu syklopentadienyyli-ryhmästä, mutta jossa ainakin yksi C-atomeista syklopentadienyylin 5-renkaassa on korvattu heteroatomilla, joka heteroatomi voi olla alkuaineiden jaksollisen

35

järjestelmän ryhmästä 14, 15 tai 16. Jos heteroligandin 5-renkaassa on läsnä useampia kuin yksi heteroatomi, nämä heteroatomit voivat olla joko samoja tai erilaisia. Edullisemmin heteroatomi on ryhmästä 15, heteroatomin ollessa vielä edullisemmin fosfori.

Kuvauksena X-ryhmästä, jossa on sellainen heteroligandi Cp-ryhmänä, esitetään alla rakenteet kahdesta X-ryhmästä, joissa on heteroligandeja, jotka sisältävät yhden fosforiatomin heteroatomina (substituutiota Y-ryhmän kohdalla ja Y-ryhmässä):

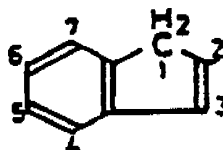


Selvyyden vuoksi olisi korostettava, että M-ryhmä on yleensä liittynyt Cp-ryhmään σ^5 -sidoksen kautta. Muut heteroligandin renkaassa olevat R'-substituentit voivat olla samaa tyyppiä kuin ne, jotka ovat läsnä Cp-ryhmässä, kaavassa II edustettui-

na; heteroligandi voi olla myös heteroindenyyli-, heterofluorenyyli- tai heterobentsoindenyyli-ryhmä. Edullisesti kaavan II mukainen Cp-ryhmä on substituoitu neljällä alkyyli-ryhmällä (Y-ryhmää kutsutaan tällöin tetra-alkyyli-5-syklopentadienyyli-ryhmäksi); edullisemmin nämä neljä alkyyli-ryhmää ovat metyyli-ryhmiä.

Indenyyli-ryhmän substituutiokohtien numerointi perustuu yleensä ja samoin tässä kuvauksessa standardiin the IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry 1979, sääntö A 21.1. Indeenin substituuttikohtien numerointi esitetään alla. Tämä numerointi on indenyyli-ryhmälle analoginen:

Indeeni



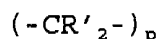
(IV)

Y-ryhmä voi olla myös amidino(-NR'-)- tai fosfidino(-PR'-)-ryhmä; ts. Y-ryhmä voi myös olla ryhmä, joka sisältää tyyppeä (N) tai fosforia (P) ja on liittynyt kovalenttisesti M-ryhmään samoin kuin R-ryhmään.

5

d) R-ryhmä

R-ryhmä, joka voi myös puuttua (niin että DR'_n- tai Ar-ryhmä on liittynyt suoraan Y-ryhmään (Cp-, amidino- tai fosfidino-ryhmä)), muodostaa Y-ryhmän ja DR'_n- tai Ar-ryhmän välisen sidoksen. R-ryhmän koko on kriittinen siinä laajuudessa, että se määrää M-ryhmän tavoitettavuuden suhteessa DR'_n- tai Ar-ryhmään, joka antaa halutun molekyyllinsisäisen koordinaation. Jos R-ryhmä (tai silta) on liian lyhyt, luovuttaja ei voi koordinoitua hyvin rengasjännityksestä johtuen. R-ryhmät voivat kukin erikseen olla hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia (esimerkiksi alkylideeni, arylideeni, aryylialkylideeni ja vastaavia). Esimerkkejä sellaisista ryhmistä ovat metyleeni, etyleeni, propyleeni, butyleeni, fenyleeni, olipaniissä substituoitu sivuketju tai ei. Edullisesti R-ryhmä on seuraavan rakenteen mukainen:



(V)

jossa p = 1 - 4. R'-ryhmät voivat kukin erikseen olla tämän jälkeen määriteltäviä.

Hiilen ohella R-ryhmän pääketju voi sisältää myös piitä tai germaniumia. Esimerkkejä sellaisista R-ryhmistä ovat: dialkyyli-
silyleeni, dialkyyligermyleeni, tetra-alkyylidisilyleeni tai
tetra-alkyyliisilaetyleeni (-SiR'₂CR'₂-). Sellaisessa ryhmässä
olevissa alkyyli-ryhmissä on edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, ja
edullisemmin ne ovat metyyli- tai etyyli-ryhmiä.

e) DR'_n-ryhmä

Tämä luovuttajaryhmä koostuu elektronin luovuttavasta heteroatomista D, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 15 tai 16, ja yhdestä tai useasta substituentista R',

jotka ovat liittyneet D:hen. R'-ryhmien lukumäärä liittyy heteroatomin D luonteeseen, siinä mielessä, että $n = 2$ jos D on ryhmästä 15 ja $n = 1$ jos D on ryhmästä 16. D:hen liittynyt R'-substituentti on tämän jälkeen määriteltä, paitsi ettei se voi
 5 olla H.

Heteroatomi D on edullisesti typpi (N), happi (O), fosfori (P) tai rikki (S); edullisemmin heteroatomi on typpi (N) tai fosfori (P). Edelleen on mahdollista, että kaksi R'-ryhmää DR'_n-ryhmässä ovat liittyneet toisiinsa muodostaen rengasmaisen rakenteen (niin että DR'_n-ryhmä voi olla pyrrolidinyyliryhmä). DR'_n-ryhmä voi muodostaa koordinoivia sidoksia M:n kanssa.

f) Ar-ryhmä

15 Käytetty elektronin luovuttava ryhmä (eli luovuttaja) voi myös olla substituoitu tai substituoimaton aryyli-ryhmä (C₆R'₅), kuten fenyyli, tolyyli, ksylyyli, mesitylyyli, kumyyli, tetrameetylylfenyyli, pentametylylfenyyli tai vastaavia. Tämän Ar-ryhmän koordinaatio suhteessa M:ään voi vaihdella n¹:stä n⁶:een.

20

g) R'-ryhmä

R'-ryhmät voivat kukin erikseen olla vety tai hiilivetyradikaali, jossa on 1 - 20 hiiliatomia (esimerkiksi alkyyli, aryyli, aryylialkyyli ja vastaavia). Esimerkkejä sellaisista hiilivetyradikaaleista ovat metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, heksyyli, dekyyli, fenyyli ja vastaavat. Kaksi vierekkäistä hiilivetyradikaalia voi myös olla liittynyt toisiinsa rengasjärjestelmäksi; tämän vuoksi Cp-ryhmä voi olla indenyyli-, fluorenyyli- tai bentsoindenyyli-ryhmä. Samoin sellainen ryhmä
 25 voi sisältää yhden tai useita R'-ryhmiä substituentteina. R' voi myös olla substituentti, joka voi käsittää hiilen ja/tai vedyn sijasta tai lisäksi yhden tai useita heteroatomeja alkua-aineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä 14 - 16. Täten substituentti voi olla piitä sisältävä ryhmä.

35

h) L-ryhmä

Siirtymämetallikompleksi sisältää kaksi ligandia L, jotka ovat luonteeltaan monoanionisia, ja jotka ovat liittyneet siirtymämetalliin. Esimerkkejä sellaisista ligandeista, jotka voivat
 5 olla identtisiä tai erilaisia, ovat: vetyatomi, halogeeniatomi, alkyyli-, aryyli- tai aryylialkyyli-ryhmä, alkoksi- tai aryylioksi-ryhmä, ryhmä, joka sisältää heteroatomin, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 15 tai 16, esimerkiksi:

- 10 - rikkiyhdiste, kuten sulfiitti, sulfaatti, tioli, sulfinaatti, tioalkyyli,
 - fosforiyhdiste, kuten fosfiitti, fosfaatti. Kaksi L-ryhmää voi myös olla liittynyt yhteen ja muodostaa siten dianionisen kaksihampaisen rengasjärjestelmä.

15

Ammattimies voi testata nämä ja muut ligandit niiden sopivuuden suhteen yksinkertaisilla kokeilla.

Edullisesti L on halogenidi ja/tai alkyyli- tai aryyli-ryhmä;
 20 edullisemmin C_1 -ryhmä ja/tai C_{1-4} -alkyyli- tai bentsyyli-ryhmä. POis suljettuja ryhmiä L ovat Cp-ryhmä, amidinoryhmä tai fosfidinoryhmä (joten L ei voi olla Y-ryhmä).

i) K-ryhmä

25 K-ryhmä on neutraali tai anioninen ligandi, joka on liittynyt M:ään; se voi myös puuttua, sillä ehdolla, että jos K on monoanioninen, K_m :lle pätee seuraava:

$m = 0$ M^{3+} :n ollessa kyseessä

$m = 1$ M^{4+} :n ollessa kyseessä

30 $m = 2$ M^{5+} :n ollessa kyseessä

K-ryhmä voi olla L-ryhmälle kuvattu ligandi tai (substituoitu) Cp-ryhmä ($C_5R'_5$), amido(NR'_2)- tai fosfidoryhmä (PR'_2). K-ryhmä voi myös olla neutraali ligandi kuten eetteri, amiini, fosfiini, tioeetteri tai vastaavia. Kaksi K-ryhmää voi myös olla
 35 liittynyt yhteen R-ryhmällä ja muodostaa siten kaksihampaisen rengasjärjestelmän. Täten kaksi K-ryhmää voi myös muodostaa

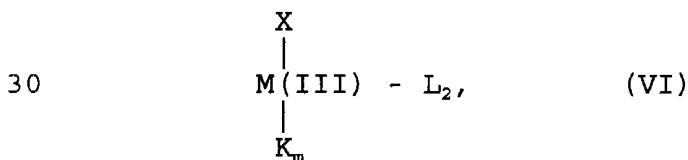
yhdessä X-ryhmän. Kullakin neutraalilla K:lla m:n arvo on yhtä korkeampi kuin monoanioniselle K-ryhmälle edellä mainittu arvo.

- 5 Kuten voidaan nähdä myös kaavasta I, siirtymämetallin X-ryhmä koostuu Y-ryhmästä, johon on liittynyt yksi tai useita luovuttajaryhmiä (Ar-ryhmät), jotka ovat liittyneet R-ryhmän kautta, ja/tai DR'_n -ryhm(i)ä. Luovuttajaryhmien lukumäärä liittyy läheisesti Y-ryhmään; se on ainakin 1 ja enimmillään yhtä kuin
- 10 Y-ryhmässä läsnä olevien substituutiokohtien lukumäärä.

- Viitaten, esimerkkinä, kaavan II mukaiseen rakenteeseen, yhden substituutiokohdan sellaisessa Cp-ryhmässä on ottanut joko R-Ar-ryhmä tai $R-DR'_n$ -ryhmä ($q + s = 1$). Jos kaikki R' -ryhmät
- 15 kaavassa II ovat R-Ar-ryhmiä ja/tai $R-DR'_n$ -ryhmiä, arvo ($q + s$) on 5.

- Keksinnön mukaisen katalysaattorikoostumuksen eräs erityinen suoritusmuoto käsittää siirtymämetallikompleksin, jossa on
- 20 läsnä kaksihampainen/monoanioninen ligandi ja jossa pelkistetty siirtymämetalli on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 4, ja sillä on hapetusaste 3⁺.

- Tässä tapauksessa keksinnön mukainen katalysaattorikoostumus käsittää seuraavan rakenteen VI mukaista siirtymämetallikompleksia:
- 25



- jossa symboleilla on edellä kaavalle I kuvatut merkitykset ja
- 35 jossa $M(III)$ on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 4 siirtymämetalli, jonka hapetusaste on 3⁺.

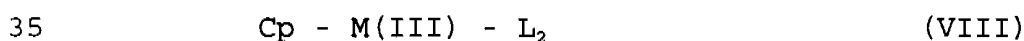
Sellaisessa siirtymämetallikompleksissa ei ole anionisia K-ligandeja (anionisella K:lla, $m = 0$ M^{3+} :n tapauksessa).

Olisi korostettava, että julkaisussa WO-A93/19104 kuvataan myös siirtymämetallikompleksit, joissa on läsnä ryhmän 4 siirtymämetalli pelkistyneessä hapetusasteessa (3+). Julkaisussa WO-A-93/19104 kuvatut kompleksit ovat yleisen kaavan VII mukaisia:



Y-ryhmä tässä kaavassa VII on liittynyt kovalenttisesti siirtymämetalliin M (katso julkaisun WO-A-93/19104 sivua 2). Tämä tarkoittaa, että Cp-Z-Y-ryhmä on luonteeltaan dianioninen. X-ryhmä keksinnön mukaisessa siirtymämetallikompleksissa on luonteeltaan monoanioninen. Tämä muuttaa siirtymämetallikompleksin luonteen ja näin ollen polymeroinnissa aktiivisen katalyysaattorin luonteen. Ehdotetaan seuraavaa teoriaa siihen sitoutumatta. Julkaisussa WO-A-93/19104 kuvatut siirtymämetallikompleksit ovat ionogeenisiä kokatalyysaattorin kanssa vuorovaikutuksessa olon jälkeen. Julkaisun WOA-93/19104 mukainen siirtymämetallikompleksi, joka on polymeroinnissa aktiivinen, on kuitenkin luonteeltaan neutraali (sen oletuksen pohjalta, että polymeroiva siirtymämetallikompleksi käsittää, M(III):n ohella, yhden dianionisen ligandin ja yhden kasvavan monoanionisen polymeeriketjun). Vastakohtana, keksinnön mukaisen katalyysaattorikoostumuksen polymerointiaktiivinen siirtymämetallikompleksi on luonteeltaan kationinen (oletuksen pohjalta, että polymerioiva siirtymämetallikompleksi - joka perustuu kaavan VI mukaiseen rakenteeseen - käsittää, M(III):n ohella, vain yhden monoanionisen kaksihampaisen ligandin ja yhden kasvavan monoanionisen polymeeriketjun).

Siirtymämetallikompleksit, joissa siirtymämetalli on pelkistyneessä hapetusasteessa, mutta joilla on seuraavan kaavan VIII mukainen rakenne:



eivät yleensä ole aktiivisia olefiinipolymeroinneissa. Juuri DR'- tai Ar-ryhmän (luovuttajan) läsnäolo siirtymämetallikompleksissa, liittyneenä Y-ryhmään R-ryhmän avulla, antaa stabiiliin siirtymämetallikompleksin, joka soveltuu polymerointiin.

Sellaisen molekyyllinsisäisen luovuttajan on keksitty muodostavan stabiiliin siirtymämetallikompleksin, jolla on suuri katalyyttinen aktiivisuus. Tämä on hämmästyttävää, koska vaikka ulkoisen luovuttajan sisältävä siirtymämetallikompleksi on stabiili, sillä ei ole katalyyttistä aktiivisuutta.

Katalysaattorikoostumus sisältää myös kokatalysaattoria. Tämä voi olla katalysaattoria, joka perustuu organometalliseen yhdisteeseen. Metallii sellaisessa yhdisteessä on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 1, 2, 12 tai 13. Ainakin yksi hiilivetyradikaali on liittynyt suoraan metalliin hiiliatomin kautta. Sopivia organometallisia yhdisteitä ovat esimerkiksi natriumin, litiumin, sinkin, magnesiumin ja, edullisesti, alumiinin yhdisteet. Sellaisissa yhdisteissä käytetty hiilivetyryhmä sisältää edullisesti 1 - 30, edullisemmin 1 - 10 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat amyylinatrium, butyyllitium, dietyylisinkki, butyyylimagnesiumkloridi ja dibutyylimagnesium. Edullisia ovat organoalumiiniyhdisteet. Mainittavia ovat trialkyyli-alumiiniyhdisteet (kuten trietyyli-alumiini, bi-isobutyylialumiini), alkyylialuminiumhydrit (kuten di-isobutyylialuminiumhydridi), alkyylialkoksiorganoaluminiumyhdiste ja halogeenia sisältävät organoaluminiumyhdisteet (kuten dietyyli-aluminiumkloridi, di-isobutyylialuminiumkloridi, etyyli-aluminiumseskvikloridi). Edullisesti organoalumiiniyhdisteenä käytetään lineaarisia tai syklistä aluminoksaaneja.

Kokatalysaattorina voidaan käyttää, paitsi organometallista yhdistettä tai sen lisäksi, yhdistettä, joka sisältää tai antaa tulokseksi reaktiossa siirtymämetallikompleksin kanssa ei-koordinoivan tai huonosti koordinoivan anionin. Sellaisia

yhdisteitä on kuvattu esimerkiksi julkaisussa EP-A-426,637. Sellainen anioni on liittynyt riittävän labiilisti korvautuakseen olefiinipolymeroinnin aikana tyydyttymättömällä monomeerillä. Sellaiset yhdisteet mainitaan myös julkaisuissa EP-A-

- 5 277,003 ja EP-A277,004. Sellainen yhdiste sisältää edullisesti triaryylliboraania tai tetra-aryylliboraattia tai sen alumiini-ekvivalenttia. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat:
- dimetyylianiiliniumtetrakis(pentafluorifenyyli)boraatti $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
 - 10 - dimetyylianiiliniumbis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaatti(III)
 - tri(n-butyli)ammoniumtetrafenyyliboraatti
 - trifenyylikarbeniumtetrakis(pentafluorifenyyli)boraatti
 - dimetyylianiiliniumtetrafenyyliboraatti
 - 15 - tris(pentafluorifenyyli)boori.

Jos käytetään tätä ei-koordinoivien tai huonosti koordinoivien anionien tyyppiä, on siirtymämetallikompleksi edullisesti alkyloitu (ts.: L-ryhmä on alkyyliryhmä). Kuten kuvataan esimerkiksi julkaisussa EP-A-500,944, voidaan käyttää myös halogeenoidun siirtymämetallikompleksin ja organometallisen yhdisteen, kuten esimerkiksi TEA:n (= trietyylialuminium) reaktiotuotetta.

- 25 Kokatalysaattorin määrä moolipohjalta suhteessa siirtymämetallikompleksin määrään, siinä tapauksessa, että kokatalysaattorina käytetään organometallista yhdistettä, on tavallisesti 1 : 1 - 10,000 : 1, edullisesti 1 : 1 - 2,500 : 1. Jos kokatalysaattorina käytetään yhdistettä, joka sisältää tai antaa tulokseksi ei-koordinoituvan tai huonosti koordinoituvan anionin, suhde on tavallisesti 1 : 100 - 1,000 : 1, edullisesti 1 : 1 - 250 : 1 ja edullisemmin 1 : 2 - 250 : 1.

- 30 Siirtymämetallikompleksi samoin kuin kokatalysaattori voivat olla läsnä katalysaattorikoostumuksessa yhtenä ainoana komponenttina tai useiden komponenttien seoksena. Näin on varsinkin niissä tilanteissa, joissa on tarvetta vaikuttaa molekyyliomi-

naisuuksiin, kuten molekyyli­massaan ja erityisesti molekyyli­massajakaumaan.

5 Keksinnön mukaista katalysaattorikoostumusta voidaan käyttää tunnetulla menetelmällä, kuten olefiinin polymerointiin tarkoitet­ tana katalysaattorikomponenttina. Tarkasteltu olefiini on erityisesti olefiini, joka on α -olefiini, sisäinen olefiini, syklinen olefiini tai di-olefiini. Voidaan myös käyttää näiden seoksia.

10

Keksintö koskee erityisesti menetelmää α -olefiinin polymeroimiseksi. α -olefiini on edullisesti eteeniä, propeen­ ia, penteeniä, hepteeniä, okteenia tai styreeniä (substituotua tai substituomatonta), joiden seoksia voidaan myös käyttää. Edullisemmin α -olefiininä käytetään eteeniä ja/tai propeeria. Sellaisten olefiinien käyttö antaa tulokseksi (puoli)kriteisten polyeteenihomo- ja kopolymerien muodostumisen, jotka ovat HDPE:tä, LDPE:tä, LLDPE:tä ja vastaavia, ja polypropeenihomo- ja kopolymerien (PP ja EMPP) muodostumisen. Sel­
15 laisiin tuotteisiin tarvittavat monomeerit ja käytettävät menetelmät ovat ammattimiehen tuntemia.

20

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu myös eteeniin ja muuhun α -olefiiniin perustuvien amorfisten tai kumimaisten kopolymerien valmistukseen. Muuna α -olefiininä käytetään edullisesti propeen­ ia niin, että muodostuu EPM-kumia. On myös aivan mahdollista käyttää paitsi eteeniä ja muuta α -olefiinia dieeniä, niin että muodostuu nk. EADM-kumia, erityisesti EPDM:ää (eteeni-propeeri-dieeni -kumia).
25

30

Keksinnön mukaista katalysaattorikoostumusta voidaan käyttää kantajalla samoin kuin ilman kantajaa. Kantajalla olevia katalysaatteita käytetään pääasiassa kaasufaasissa ja suspensio­ prosesseissa. Käytetty kantaja voi olla mitä hyvänsä kantajaa, joka tunnetaan katalysaattorien kantajamateriaalina, esimer­
35 kiksi SiO_2 :ta, Al_2O_3 :a tai MgCl_2 :ta.

Olefiinin polymerointi voidaan suorittaa tunnetulla tavalla, kaasufaasissa samoin kuin nestemäisessä reaktioväliaineessa. Viimeisi mainitussa tapauksessa sekä liuos- että suspensiopolymerointi ovat sopivia, kun taas käytettävä siirtymämetallin
 5 määrä on yleensä sellainen, että sen konsentraatio dispergointiaineessa on 10^{-3} - 10^{-4} mol/l, edullisesti 10^{-7} - 10^{-3} mol/l.

Keksinnön mukaista menetelmää arvioidaan tämän jälkeen viittaten sinänsä tunnettu tavalla tapahtuvaan polyeteenin valmistukseen, joka edustaa tässä tarkoitettuja olefiinipolymerointeja. Muiden polymeerien valmistusta varten olefiinin pohjalta lukijaa pyydetään nimenomaisesti perehtymään tätä asiaa koskevien julkaisujen paljouteen.

15 Polyeteenin valmistus liittyy menetelmään eteenin homopolymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi yhden tai usean α -olefiinin kanssa, jossa on 3 - 12 hiiliatomia ja mahdollisesti yksi tai useita konjugoitumattomia dieenejä. Sopivia α -olefiineja ovat erityisesti propeeri, buteeni, hekseeni ja okteeni. Sopivia
 20 dieenejä ovat esimerkiksi 1,7-oktadieeni ja 1,9-dekadieeni. On keksitty, että keksinnön mukainen katalysaattorikoostumus on erityisen sopivaa eteenin liuos- tai suspensiopolymerointiin.

Polymeroinnissa voidaan käyttää dispergoimisaineena mitä hyvänsä nestettä, joka on inerttiä suhteessa katalysaattorijärjestelmään. Tähän tarkoitukseen ovat sopivia yksi tai usea tyydyttynyt, suoraketjuinen tai haaroittunut alifaattinen hiilivety, kuten butaanit, pentaanit, heksaanit, heptaanit, pentametyyliheptaani tai mineraaliöljyfraktiot kuten keveä tai
 25 tavallinen bensiini, kiviöljy, paloöljy tai kaasuöljy. Voidaan käyttää aromaattisia hiilivetyjä, esimerkiksi bentseeniä ja tolueenia, mutta niiden kustannuksista samoin kuin turvallisuusseikoista johtuen on edullista, ettei sellaisia liuottimia käytetä tuotantoon teknisessä mittakaavassa. Teknisessä mittakaavassa suoritetuissa polymerointiprosesseissa on sen vuoksi
 30 edullista käyttää liuottimena huokeita alifaattisia hiilivetyjä tai niiden seoksia, joita petrokemian teollisuus myy. Jos

- liuottimena käytetään alifaattista hiilivetyä, liuotin voi silti sisältää vähäiset määrät aromaattista hiilivetyä, esimerkiksi tolueenia. Täten, jos esimerkiksi metyyli-aluminoksaania (MAO) käytetään kokatalysaattorina, voidaan tolueenia
- 5 käyttää liuottimena MAO:n toimittamiseksi liuenneessa muodossa polymerointireaktoriin. Kuivaus tai puhdistus on toivottavaa sellaisia liuottimia käytettäessä; ammattimies osaa tehdä tämän ongelmitta.
- 10 Sellainen liuospolymerointi suoritetaan edullisesti lämpötiloissa välillä 150 ja 250 °C; yleensä suspensiopolymerointi tapahtuu alhaisemmissa lämpötiloissa, edullisesti alle 100 °C:ssa.
- 15 Polymeroinnista tulokseksi saatu polymeeriliuos voidaan käsitellä sinänsä tunnetulla menetelmällä. Yleensä katalysaattori deaktivoidaan jossakin pisteessä polymeerin käsittelyn aikana. Myös deaktivointi voidaan suorittaa sinänsä tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi veden tai alkoholin avulla. Kata-
- 20 lysaattorijääntedien poistaminen voidaan enimmäkseen jättää pois, koska polymeerissä olevan katalysaattorin määrä, erityisesti halogeenin ja siirtymämetallin pitoisuus on hyvin alhainen nyt keksinnön mukaisen katalysaattorijärjestelmän käytön ansiosta.
- 25 Polymerointi voidaan suorittaa ilmakehän paineessa, mutta myös korotetussa paineessa jopa 500 MPa, jatkuvatoimisesti tai epä-jatkuvasti. Jos polymerointi suoritetaan paineessa, polymeerin saantoa voidaan kasvattaa lisää, jolloin saadaan tulokseksi vielä alhaisempi jäännöskatalysaattoripitoisuus. Edullisesti
- 30 polymerointi suoritetaan paineissa välillä 0,1 ja 25 MPa. Korkeampia paineita 100 MPa ja yli voidaan käyttää, jos polymerointi suoritetaan nk. suurpainereaktoreissa. Keksinnön mukaista katalysaattoria voidaan käyttää hyvin tuloksin myös
- 35 sellaisessa suurpainemenetelmässä.

Polymerointi voidaan myös suorittaa useissa vaiheissa, sarjassa samoin kuin rinnan. Vaadittaessa voidaan katalysaattorikoostumusta, lämpötilaa, vetykonsentraatiota, painetta, viipymääikää ja vastaavia muuttaa vaiheesta toiseen. Tällä tavalla on myös mahdollista saada tuotteita, joilla on laaja molekyylimassajakauma.

Keksintö koskee myös polyolefiinia, joka voidaan saada polymerointiprosessin avulla keksinnön mukaista katalysaattorikoostumusta käyttäen.

Keksintöä arvioidaan nyt seuraavien ei-rajoittavien esimerkkien avulla.

Kaikki testit, joihin otti osaa organometallisia yhdisteitä, suoritettiin inertissä typpi-ilmakehässä standardi-Schlenk-laitteistoa käyttäen. Eräs menetelmä (dimetyyliaminoetyyli)-tetrametyyllisyklopentadienyylin syntetisoimiseksi on julkaistu julkaisussa: P. Jutzi et al.; Synthesis 1993, 684.

$TiCl_3$, käytetyt esterit ja litiumreagenssit, 2-bromi-2-buteeni ja 1-kloorisyklohekseni tulivat yhtiöstä Aldrich Chemical Company. $TiCl_3 \cdot 3THF$ saatiin kuumentamalla $TiCl_3$:a 24 tunnin ajan THF:ssä palautusjäähdyttäen. (THF tarkoittaa tetrahydrofuraania). Alla 'Me' tarkoittaa 'metyyli', 'iPr' tarkoittaa 'isopropyli', 'Bu' tarkoittaa 'butyyli', 'iBu' tarkoittaa 'isobutyyli', 'tert-Bu' tarkoittaa 'tert-butyyli' 'Ind' tarkoittaa 'indenyyliä', 'Flu' tarkoittaa 'fluorenyyli', 'Ph' tarkoittaa 'fenyyli'.

Mainitut paineet ovat absoluuttisia paineita.

Kaksihampaisten monosyklopentadienylikompleksien synteesi

Esimerkki I

(dimetyyliaminoetyyli)tetrametyyllisyklopentadienyylititanium-(III)dikloridin synteesi
 $(C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2TiCl_2)$.

a) 4-hydroksi-4-(dimetyyliamino-etyyli)-3,5-dimetyyli-2,5-heptadieenin valmistus

2-bromi-2-buteenia (108 g; 0,800 mol) lisättiin 10,0 g:aan litiumia (1,43 mol) dietyylieetterissä (300 ml) noin 30 min aikana palautusjäähdyttäen. Sekoitettiin yön yli (17 tuntia), minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin etyyli-3-(N,N-dimetyyliamino)propionaattia (52,0 g; 0,359 mol) noin 15 min aikana. Sekoitettiin 30 min ajan huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen lisättiin tipoittain 200 ml vettä. Vesifaasi erotettiin, minkä jälkeen se uutettiin kahdesti 50 ml:lla CH_2Cl_2 :ta. Orgaaninen faasi konsentroitiin haihduttamalla, ja jäännös tislattiin alennetussa paineessa. Saanto oli 51,0 g (67 %).

b) (dimetyyliaminoetyyli)tetrametyylisyklopentadieenin valmistus

Kohdassa a) kuvatulla tavalla valmistettu yhdiste (21,1 g; 0,10 mol) lisättiin yhtenä eränä p-tolueenisulfonihappo· H_2O :ta (28,5 g; 0,15 mol) liuotettuna 200 ml:aan dietyylieetteriä. Sekoitettiin 30 min ajan huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen reaktioseos kaadettiin liuokseen, jossa oli 50 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:ta 250 ml:ssa vettä. Vesifaasi erotettiin, minkä jälkeen se uutettiin kahdesti 100 ml:lla dietyylieetteriä. Yhdistetty eetterikerros kuivattiin (Na_2SO_4), suodatettiin ja haihdutettiin. Sitten jäännös tislattiin alennetussa paineessa. Saanto oli 11,6 g (60 %).

c. (dimetyyliaminoetyyli)tetrametyylisyklopentadienyylititanium(III)dikloridin valmistus

1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (1,43 ml; 1,6 M) lisättiin (-60 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen) liuokseen, jossa oli kohdan b) $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$:ta (0,442 g; 2,29 mmol) THF:ssä (50 ml), minkä jälkeen jäähdytysauke poistettiin. Liuos lämmitettiin huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen se jäähdytettiin -100 °C:seen, ja lisättiin sitten $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$:ää (0,85 g; 2,3 mmol) yhdessä erässä. Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen THF poistettiin alennetussa paineessa. Lisättiin erikoiskiehumispisteen omaavaa bensiiniä, minkä jälkeen kompleksi

(vihreää kiinteää ainetta) puhdistettiin pesemällä kiinteään aineen toistuvia kertoja, minkä jälkeen suodatettiin ja tislattiin liuotin takaisin. Oli myös mahdollista saada puhdasta kompleksia sublimoimalla.

5

Esimerkki II

9-(dimetyyliaminoetyyli)oktahydro-fluorenyylititanium(III)di-
kloridin synteesi

(H₈-Flu(CH₂)₂NMe₂TiCl₂).

10

a. (dimetyyliaminoetyyli)bis(1-sykloheksenyli)-metanolin valmistus

1-kloori-1-syklohekseniä (5,8 g; 0,049 mol) lisättiin yhdessä erässä litiumiin (1,1 g; 0,049 mol) dietyylieetterissä (50
15 ml). Sekoitettiin yön yli huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen sekoitusta jatkettiin vielä 7 tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Jäähdytettiin, minkä jälkeen lisättiin etyyli-3-(N,N-dimetyyliamino)propionaattia (3,0 g; 0,021 mol), ja eksotermisen reaktion tuloksena tapahtui refluksoitumista. Jäähdytettiin
20 huoneenlämpötilaan ja sekoitettiin vielä 30 min, minkä jälkeen lisättiin 100 ml vettä. Vesikerros erotettiin ja uutettiin dietyylieetterillä. Yhdistetty eetterikerros kuivattiin (K₂CO₃), suodatettiin ja haihdutettiin. Saanto oli 4,5 g (83 %).

25 b. 9-(dimetyyliaminoetyyli)oktahydrofluoreenin valmistus

Kohdassa a) kuvatulla tavalla valmistettu yhdiste (3,95 g; 0,015 mol) lisättiin p-tolueenisulfonihappo·H₂O:hon (4,0 g; 0,021 mol) dietyylieetterissä (100 ml), minkä jälkeen sekoitettiin 1 tunti (lämpötila kohosi palautusjäähdytyslämpötilaan). Jäähdytettiin, minkä jälkeen lisättiin 25 ml vettä ja
30 6,0 g Na₂CO₃·10H₂O:ta (0,021 mol). Erotettiin, minkä jälkeen vesifaasi uutettiin kahdesti dietyylieetteri/pentaani -seoksella (1/1, v/v). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin K₂CO₃:lla, suodatettiin, ja konsentroitiin haihduttamalla.
35 Jäännös liuotettiin dietyylieetteriin (25 ml), minkä jälkeen lisättiin tipoittain 25 ml n-BuLi-liuosta (1,6 M heksaanissa; 0,040 mol). Sakka suodatettiin pois, pestiin dietyylieetteril-

lä (25 ml), ja hydrolysoitiin metanolilla. Säädettiin happa-
maan pH-arvoon 1 N HCl:llä, minkä jälkeen metanolin kerros
uutettiin kolmesti 25 ml:lla pentaania. Yhdistetyt pentaani-
kerrokset pestiin kahdesti vedellä, kuivattiin K₂CO₃:lla, suo-
5 datettiin, ja haihdutettiin. Saanto oli 1,5 g (41 %).

c. 9-(dimetyyliaminoetyyli)oktahydrofluorenyylititanium-
(III)dikloridin valmistus

1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (0,97 ml; 1,6 M) lisättiin (-60
10 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen) liuokseen, jossa oli b)-kohdan
C₁₃H₁₇(CH₂)₂NMe₂ (0,380 g; 1,55 mmol) THF:ssä (50 ml), minkä
jälkeen jäähdytyshaude poistettiin. Lämmitettiin huoneenlämpö-
tilaan, minkä jälkeen liuos jäähdytettiin -100 °C:seen ja li-
sättiin sitten TiCl₃·3THF:ää (0,58 g; 1,55 mmol) yhdessä eräs-
15 sä. Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen
THF poistettiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Puhdistus
suoritettiin kuten esimerkissä I.

Esimerkki III

20 (dibutyliaminoetyyli)tetrametyyli-syklopentadienyylititanium-
(III)dikloridin synteesi
(C₅Me₄(CH₂)₂NBu₂TiCl₂)

a. Etyyli-3-(N,N-di-n-butyliamino)propionaatin valmistus

25 Etyyli-3-bromipropionaattia (18,0 g; 0,10 mol) lisättiin varo-
vasti di-n-butyliamiiniin (25,8 g; 0,20 mol), minkä jälkeen
sekoitettiin 2 tuntia. Sitten lisättiin dietyylieetteriä (200
ml) ja pentaania (200 ml). Sakka suodatettiin pois, suodos
haihdutettiin, ja jäännös tislattiin ilmakehää alhaisemmassa
30 paineessa. Saanto oli 7,0 g (31 %).

b. Bis(2-butenyyli)(di-n-butyliaminoetyyli)metanolin valmis-
tus

Valmistettiin 2-litium-2-buteenia 2-bromi-2-buteenista (16,5
35 g; 0,122 mol) ja litiumista (2,8 g; 0,4 mol) kuten esimerkissä
I. Tähän lisättiin a)-kohdan esteri (7,0 g; 0,031 mol) palau-
tusjäähdyttäen noin 5 min aikana, minkä jälkeen sekoitettiin

noin 30 min. Sitten lisättiin varovasti (200 ml) tipoittain. Vesikerros erotettiin pois, ja uutettiin kahdesti 50 ml:lla CH_2Cl_2 :ta. Yhdistetty orgaaninen kerros pestiin kerran 50 ml:lla vettä, kuivattiin K_2CO_3 :lla, suodatettiin, ja haihdu-
 5 tettiin. Saanto oli 9,0 g (100 %).

c. (di-n-butyyliminoetyyli)tetrametyyli-syklopentadienenin valmistus

4,5 g (0,015 mol) kohdan b) yhdistettä lisättiin tipoittain 40
 10 ml:aan konsentroitua rikkihappoa, jonka lämpötila oli 0 °C, minkä jälkeen sekoitettiin vielä 30 min 0 °C:ssa. Sitten reaktioseos kaadettiin seokseen, jossa oli 400 ml vettä ja 200 ml heksaania. Seos säädettiin alkaliseen pH-arvoon NaOH (60 g) samalla kun jäähdytettiin jäähauteella. Vesikerros erotettiin
 15 pois, ja uutettiin heksaanilla. Yhdistetty heksaanikerros kuivattiin K_2CO_3 :lla, suodatettiin, ja haihdutettiin. Jäännös tislattiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Saanto oli 2,3 g (55 %).

20 d. (di-n-butyyliminoetyyli)tetrametyyli-syklopentadienyylititanium(III)dikloridin valmistus

1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (0,75 ml; 1,6 M) lisättiin (-60 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen) liuokseen, jossa oli c)-kohdan $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{NBu}_2$:ta (0,332 g; 1,20 mmol) THF:ssä (50 ml), minkä
 25 jälkeen jäähdytyshaude poistettiin. Liuos lämmitettiin huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen se jäähdytettiin -100 °C:seen, ja lisättiin sitten $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$:ää (0,45 g; 1,20 mmol) yhtenä eränä. Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen THF poistettiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Puhdistus suoritettiin kuten esimerkissä I.
 30

Esimerkki IV

Dimetyyliminometyyli)tetrametyyli-syklopentadienyylititanium(III)dikloridin synteesi

35 $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{TiCl}_2)$.

a. 4-hydroksi-4-(dimetyyliaminometyyli)-3,5-dimetyyli-2,5-heptadieenin valmistus

Tämä yhdiste valmistettiin esimerkille I analogisesti N,N-dimetyyliyglysiinin etyyliesteristä (6,6 g; 0,050 mol) saannolla
5 7,7 g (78 %).

b. (dimetyyliaminometyyli)tetrametyyli-syklopentadieenin valmistus

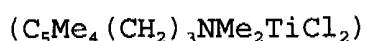
Kohdan a) yhdiste (7,7 g; 0,039 mol) lisättiin 0 °C:ssa ti-
10 poittain konsentroituun rikkihappoon (30 g), minkä jälkeen
sekoitettiin 30 min ajan 0 °C:ssa. Reaktioseos kaadettiin
veteen (400 ml), ja säädettiin natriumhydroksidilla alkaliseen
pH-arvoon. Utettiin CH_2Cl_2 :lla, minkä jälkeen orgaaninen ker-
ros haihdutettiin, ja jäännös tislattiin ilmakehää alhaisem-
15 massa paineessa. Tulokseksi saatu tuote liuotettiin seokseen,
jossa oli heksaania (50 ml) ja dietyylieetteriä (10 ml), minkä
jälkeen lisättiin tipoittain n-butyylilitiumia (20 ml 1,6 M
heksaanissa; 0,032 mol). Sakka suodatettiin pois, pestiin hek-
saanilla, ja hydrolysoitiin vedellä. Utettiin CH_2Cl_2 :lla,
20 minkä jälkeen orgaaninen kerros haihdutettiin, ja jäännös tis-
lattiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Saanto oli 1,9 g
(27 %).

c. (dimetyyliaminometyyli)tetrametyylisyklopentadienyylitita-
25 nium(III)dikloridin valmistus

1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (2,90 ml; 1,6 M) lisättiin (-60
°C:seen jääähdyttämisen jälkeen) liuokseen, jossa oli b)-kohdan
 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HCH}_2\text{NMe}_2$ (0,829 g; 4,63 mmol) THF:ssä (50 ml), minkä jäl-
keen jääähdytys haude poistettiin. Lämmitettiin huoneenlämpöti-
30 laan, minkä jälkeen liuos jääähdytettiin -100 °C:seen, ja li-
sättiin sitten $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$:ää (1,71 g; 4,6 mmol) yhtenä eränä.
Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen THF
poistettiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Puhdistus suo-
35 ritettiin kuten esimerkissä I.

Esimerkki V

(dimetyyliaminopropyyli)tetrametyyli-syklopentadienyylititanium(III)dikloridin synteesi



- 5 a. 4-hydroksi-4-(3-bromipropyyli)-3,5-dimetyyli-2,5-heptadieenin valmistus
- 2-litium-2-buteeni valmistettiin esimerkille I analogisesti 2-bromi-2-buteenista (15,0 g; 0,11 mol) ja litiumista (2,8 g; 0,26 mol). Saatuun tuotteeseen lisättiin etyyli-4-bromibutano-
- 10 aattia (11,0 g; 0,056 mol) tipoittain ja palautusjäähdyttäen -40 - -20 °C:ssa, minkä jälkeen sekoitettiin 30 min ajan -20 °C:ssa. Lisättiin hitaasti tipoittain vettä (200 ml) ja seuraavaksi pentaania (100 ml) -20 °C:ssa. Kerrokset erotettiin, minkä jälkeen vesikerros pestiin kahdesti 100 ml:lla pentaani/eetteriä (1/1, tilavuus/tilavuus), minkä jälkeen yhdistetyt
- 15 orgaaniset kerrokset pestiin vedellä (50 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin (K_2CO_3), suodatettiin ja haihdutettiin. Saanto oli 14,0 g (96 %).
- 20 b. 4-hydroksi-4-(3-dimetyyliaminopropyyli)-3,5-dimetyyli-2,5-heptadieenin valmistus
- a)-kohdan yhdiste (4,5 g; 17 mmol) lisättiin 30 g:aan 40-prosenttista dimetyyliamiinia vedessä (0,27 mol), minkä jälkeen sekoitettiin yön yli huoneenlämpötilassa, ja seuraavaksi 1
- 25 tunti 60 °C:ssa. Lisättiin Na_2CO_3 :a (5 g), minkä jälkeen vesikerros uutettiin CH_2Cl_2 :lla. Orgaaninen kerros haihdutettiin, ja jäännös lisättiin seokseen, jossa oli pentaania (100 ml) ja 1 M HCl:ää (300 ml). Erotuksen jälkeen vesikerros säädettiin alkaliseen pH-arvoon NaOH:lla (16 g), ja uutettiin kolmesti
- 30 CH_2Cl_2 :lla (50 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin K_2CO_3 :lla, suodatettiin, ja haihdutettiin. Saanto oli 2,1 g (54 %).
- c. (dimetyyliaminopropyyli)tetrametyyli-syklopentadieenin
- 35 valmistus
- b)-kohdan yhdiste (2,1 g; 9,3 mmol) liuotettiin dietyylieetteriin (30 ml), minkä jälkeen lisättiin p-tolueenisulfonihap-

po·H₂O:ta (3,0 g; 15,8 mmol), minkä jälkeen sekoitettiin 1 tunti huoneenlämpötilassa. Reaktioseokseen lisättiin Na₂CO₃·10H₂O:ta (5 g) ja vettä (25 ml). Erotuksen jälkeen vesikerros uutettiin kahdesti CH₂Cl₂:lla, ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset haihdutettiin. Jäännös liuotettiin heksaani (50 ml)/dietyylieetteri (10 ml) -seokseen, minkä jälkeen lisättiin tipoittain n-butyylilitiumia (20 ml 1,6 M; 32 mmol). Sakka suodatettiin pois, pestiin heksaanilla, ja hydrolysoitiin vedellä. Uutettiin CH₂Cl₂:lla, minkä jälkeen orgaaninen kerros kuivatettiin (K₂CO₃), suodatettiin ja haihdutettiin. Saanto oli 0,6 g (31 %).

d. (dimetyyliaminopropyyli)tetrametyylisyklopentadienyylititanium(III)dikloridin valmistus

15 (C₅Me₄(CH₂)₃NMe₂TiCl₂)

1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (1,31 ml; 1,6 M) lisättiin (-60 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen) liuokseen, jossa oli c)-kohdan C₅Me₄(CH₂)₃NMe₂ (0,435 g; 2,1 mmol) THF:ssä (50 ml), minkä jälkeen jäähdytyshaude poistettiin. Lämmitettiin huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen liuos jäähdytettiin -100 °C:seen, ja lisättiin sitten TiCl₃·3THF:ää (0,78 g; 2,1 mmol) yhtenä eränä. Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen THF poistettiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Puhdistus suoritettiin kuten esimerkissä I.

25

Esimerkki VI

(N-pyrrolidinyylietyyli)tetrametyylisyklopentadienyylititanium(III)dikloridin synteesi

(C₅Me₄(CH₂)₂NC₄H₈TiCl₂)

30

a. Etyyli-3-(N-pyrrolidinyyli)propionaatin valmistus

Etyyliakrylaattia (110,0 g; 1,1 mol) liuotettiin THF:ään (250 ml). Tähän liuokseen lisättiin tipoittain pyrrolidiinia (71,5 g; 1,0 mol) THF:ssä (100 ml) 75 min aikana, minkä jälkeen sekoitusta jatkettiin 3½ tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Reaktioseos haihdutettiin kiertohaihduttimella. Saanto oli 161,8 g (94 %).

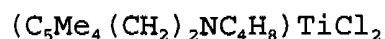
b. 4-hydroksi-4-(2-N-pyrrolidinyylietyyli)-3,5-dimetyyli-2,5-heptadieenin valmistus

2-litium-2-buteeni valmistettiin esimerkille I analogisesti litiumista (2,7 g; 0,39 mol) ja 2-bromi-2-buteenista (21,4 g; 0,16 mol). Tähän lisättiin tipoittain noin 30 min aikana liuos, jossa oli kohdan a) aminoesteriä (9,5 g; 0,055 mol) dietyylieetterissä (30 ml). Sekoitusta jatkettiin 30 min ajan, minkä jälkeen lisättiin hyvin varovasti tipoittain 50 ml vettä. Lisättiin vielä 100 ml vettä ja 100 ml dietyylieetteriä, minkä jälkeen kerrokset erotettiin. Vesikerros uutettiin kahdesti CH_2Cl_2 :lla. Yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin 50 ml:lla vettä, kuivattiin (MgSO_4), suodatettiin, ja haihdutettiin. Saanto oli 12,2 g (93 %).

c. (N-pyrrolidinyylietyyli)tetrametyylisyklopentadieenin valmistus

Liuos, jossa oli b)-kohdan raakaa yhdistettä (10,3 g; 43,5 mmol) 40 ml:ssa dietyylieetteriä, lisättiin tipoittain 15 min aikana liuokseen, jossa oli p-tolueenisulfonihappo· H_2O :ta (10,5 g; 0,055 mol) dietyylieetterissä (100 ml). Sekoitettiin 3 tunnin ajan huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen reaktioseos kaadettiin liuokseen, jossa oli $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:ta (16,5 g) 500 ml:ssa vettä. Erotuksen jälkeen vesikerros uutettiin kahdesti dietyylieetterillä. Yhdistetyt eetterikerrokset kuivattiin (MgSO_4), suodatettiin, ja haihdutettiin. Jäännös (10,1 g) tislattiin ilmakehää alhaisemmassa paineessa. Saanto oli 6,0 g (50 %).

d. (N-pyrrolidinyylietyyli)tetrametyylisyklopentadienyylititaniumdikloridin valmistus



Liuos, jossa oli c)-kohdan $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NC}_4\text{H}_8$:aa (2,3 g; 10,5 mmol), liuotettiin THF:ään (50 ml). Jäähdytettiin -60°C :seen, minkä jälkeen lisättiin 1,0 ekvivalentti n-BuLi:tä (6,6 ml, 1,6 M), minkä jälkeen jäähdytys haude poistettiin. Lämmitettiin huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen liuos jäähdytettiin -80°C :seen, ja lisättiin sitten 10,3 mmol (3,8 g) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$:ää

yhtenä eränä. Sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen THF poistettiin tyhjössä. Puhdistus suoritettiin kuten esimerkissä I.

- 5 Polymeroinnit liuosolosuhteissa 160 °C:ssa
 Esimerkit VII - XIV ja vertailuesimerkki A
 400 ml pentametyyliheptaanina (lyhenne: PMH) ja etyleeniä lisättiin 1,3-l:iseen reaktoriin kuumentaen polymerointilämpötilaan (160 °C); paine oli 2 MPa. Lisättiin mahdollisesti määrätty määrä komonomeeriä (1-okteeni). Seuraavaksi vaadittua määrää metyyliialuminoksaania (MAO) liuotettuna tolueeniin (Witco; 1,6 M) ja katalysaattoriliuosta tai -suspensiota esisekoitettiin 1 min huoneenlämpötilassa, ja lisättiin sitten reaktoriin. Katalysaattorinlisäysastia huuhdottiin 100 ml:lla PMH:ta. Paine reaktorissa pidettiin vakiona etyleeniä lisäämällä. Reaktorin lämpötilan poikkeama asetetusta (160 °C) rajoitettiin jäädyttämällä enintään 5 °C:seen. Polymerointi pysäytettiin 10 min kuluttua, ja polymeeri käsiteltiin valuttamalla liuoksen, ja liuotin haihdutettiin alennetussa paineessa 20 50 °C. Tulokset esitetään taulukossa 1.

	Taulukko 1	160 °C:ssa polymeroinnin tulokset
	[Ti] =	Ti:n konsentraatio reaktorissa (mmol/l)
	Al/Ti =	Al/Ti-moolisuhde
25	ml C ₈ =	reaktoriin lisätyn 1-okteenin määrä yksikössä ml
	saanto =	reaktorin paineen vakiona pitämiseen käytetty etyleenimäärä yksikössä g
30	MI =	sulaindeksi taulukossa suluissa ilmoitetun painon kohdalla
	n.d. =	ei määritetty

35

Esi- merkki	Siirtymämetalli- kompleksi	[Ti]	Al/Ti	ml C ₆	saanto	MI
VII	(Me ₂ C ₅ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,02	800	0	7,5	9,0 (10 kg)
VIII	"	0,02	1600	0	7	n.d.
IX	"	0,02	400	0	6	n.d.
X	"	0,02	800	15	7	18 (1,2 kg)
XI	(Me ₂ C ₅ (CH ₂) ₂ NBu ₂)TiCl ₂	0,02	800	0	10,5	10,3 (10 kg)
XII	"	0,02	800	15	11,5	11,9 (10 kg)
XIII	(H ₂ -Flu(CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,02	800	0	2	n.d.
XIV	"	0,04	400	0	3	n.d.
A	Vertailun vuoksi: TiCl ₄ ·3THF	0,04	800	0	0	n.d.

Esimerkit XV - XXXI ja vertailuesimerkit B - F

Polymeroinnit alhaisemmissa lämpötiloissa

15 700 ml PMH:ta ja vaadittu määrä okteenia lisättiin 1,5-l:iseen reaktoriin. Etyleenipaine oli 0,8 MPa, ja lämpötila oli 50, 80, 115 tai 120 °C. Katalysaattorisuspensiota tai -liuosta esisekoitettiin 1 min ajan katalysaattoriastiassa huoneenlämpötilassa liuoksen kanssa, jossa oli metyylialuminoksaania (MAO) tolueenissa (Witco; 1,6 M) siten, että Al/Ti = 2 000, ja lisättiin sitten reaktoriin. Katalysaattoriastia huuhdottiin 50 ml:lla PMH:ta. Paine reaktorissa pidettiin vakiona etyleeniä lisäämällä.

25 5 - 10 min polymeroinnin jälkeen tuote kerättiin, ja kuivatettiin tyhjässä 60 °C:ssa. Tulokset esitetään taulukossa 2a ja taulukossa 2b. Muutamissa tapauksissa suoritettiin GPC (geeli-permeaatiokromatografia) molekyylimassan Mw (massakeskimäärinen molekyylimassa) määrittämiseksi.

30

35

Taulukko 2a Polymeroinnit alhaisemmissa lämpötiloissa

Esi- merkki	Siirtymämetallikata- lysaattori	konsent- raatio *10 ⁻⁵ M/l	Lämpö- tila °C	C _p g	polymee- risaanto kg/g Ti/5 min	Mw kg/ mol
5	XV	(C ₂ Me ₄ (CH ₂) ₂ NBu ₂)TiCl ₂	0,67	115	0	23
	XVI	"	0,67	115	10,8	23
	XVII	"	0,67	80	0	23
	XVIII	"	0,67	80	10,8	44
10	XIX	(C ₂ Me ₄ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	1,33	115	0	12
	XX	"	1,33	115	10,8	15
	XXI	"	1,33	80	0	32
	XXII	"	0,67	80	10,8	32
15	XXIII	(C ₂ Me ₄ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	1,33	80	0	5
	XXIV	"	1,33	50	0	8
	XXV	(H ₂ -Flu(CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	1,33	115	0	6
	XXVI	"	1,33	80	0	14
20	XXVII	"	1,33	80	10,8	14
	XXVIII	"	1,33	80	10,8	5
	XXIX	(C ₂ Me ₄ (CH ₂) ₂ NC ₄ H ₉)TiCl ₂	1,33	115	0	8
	XXX	"	1,33	80	0	3
25	XXXI	"	1,33	80	10,8	4
		Vertailun vuoksi:				
	B	TiCl ₃ ·3THF	2,7	80	0	2
	C	"	2,7	80	10,8	<0,1
30	D	(C ₂ Me ₄)TiCl ₂ ·THF	1,33	80	10,8	<0,5
	E	(C ₂ Me ₄)Ti(IV)Cl ₃	2,7	80	10,8	1
	F	(Cp)Ti(IV)Cl ₃	2,7	80	10,8	1

Taulukko 2b Polymeroinnit alhaisemmissa lämpötiloissa (jatkoa)
Esimerkit XXXII - XLVIII ja vertailuesimerkit G - I

30 Taulukossa 2b esitetyt katalysaattorit on valmistettu tavalla, joka on aikaisemmissa esimerkeissä ligandien Li-yhdisteidelle ja TiCl₃·3THF:lle kuvatuille tavoille analoginen. Polymeroinnit suoritettiin esimerkeissä XV - XXXI kuvatulla menettelytavalla. Esimerkeissä XXXII - VI III käytettiin kuitenkin PMH:n sijasta bensiiniä.

35

	Esimerkit	Siirtymämetallikatalysaattori	konsent- raatio *10 ⁻⁵ M/l	Lämpö- tila °C	C ₃ g	polymeeri- saanto kg/g Ti/5 min.	Mw kg/ mol
5	XXXII	(C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ N(C ₁₀ H ₂₁) ₂)TiCl ₂	0,67	80	18	15	
	XXXIII	"	0,67	50	18	2	
	XXXIV	(C ₅ H ₂ ^{tert} Bu ₂ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,67	80	18	50	
	XXXV	"	1,33	120	18	6	
	XXXVI	(C ₅ H ₂ (SiMe ₃) ₂ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,10	80	18	589	
10	XXXVII	"	0,10	120	18	20	
	XXXVIII	(C ₅ H ₂ (^{tert} Bu) ₂ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,67	80	18	178	
	XXXIX	"	1,33	120	18	10	
	XL	(C ₅ H(ⁱ Pr) ₃ (CH ₂) ₂ NMe ₂)TiCl ₂	0,13	80	18	90	
	XLI	"	0,13	120	18	21	
15	XLII	(C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ P ⁱ Pr ₂)TiCl ₂	0,33	120	18	130	32
	XLIII	(C ₅ Me ₄ Me ₂ SiP ⁱ Pr ₂)TiCl ₂	0,26	80	18	395	
	XLIV	"	0,26	120	18	240	
	XLV	(C ₅ Me ₄ Me ₂ SiCH ₂ PPh ₂)TiCl ₂	0,13	80	18	219	
	XLVI	"	0,13	120	18	25	
20	XLVII	(C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ P ⁱ Bu ₂)TiCl ₂	0,33	80	18	98	
	XLVIII	"	0,33	120	18	112	16
		Vertailun vuoksi:					
	G	(Ind)Ti(IV)Cl ₃	2,67	80	18	0	
	H	"	1,33	120	18	0	
25	I	(C ₅ H ₂ (SiMe ₃) ₂ (CH ₂) ₂ NMe ₂)Ti(IV)Cl ₃	0,26	80	18	9	
		"	0,26	120	18	2	

25 Esimerkki XLIX

Etyleenipropeenikopolymeroinnit (menetelmä 1)

Eräkopolymerointikokeet suoritettiin sekoitetussa 1,5-1:isessä lasireaktorissa. Reaktoriin lisättiin 3,125 mmol Witco MAO:ta (1,6 M tolueenissa) samoin kuin 500 ml heptaania, joka oli kyllästetty etyleenillä ja propeenilla paineessa 0,8 MPa ja lämpötilassa 70 °C (C2/C3-suhde kaasufaasissa oli 2). 0,005 mmol esimerkin III (C₅Me₄(CH₂)₂NBu₂)TiCl₂:ta esisekoitettiin 1 min ajan 3,125 mmoolin kanssa Witco MAO:ta, minkä jälkeen seos injisoitiin reaktoriin. Polymerointiaika oli 20 min. Saatiin 16 g kirkasta polymeeriä. Sisällytetyn C3:n osuus oli 60 % (IR-mittauksella mitattuna), ja Hoekstra-arvo oli 38.

Esimerkit L - LIV

Etyleenipropeenikopolymeroinnit (menetelmä 2)

Eräkopolymerointikokeet suoritettiin sekoitetussa 1,5-1:isessa lasireaktorissa. 500 ml PMH:ta, joka oli kyllästetty etyleenillä ja propeenilla paineessa 1,0 MPa, lisättiin reaktoriin lämpötilassa 80 °C (C2/C3-suhde kaasufaasissa oli 0,5).
 5 0,01 mmol Ti-yhdistettä esisekoitettiin 1 min ajan 10 mmoolin kanssa Witco MAO:ta (1,6 M tolueenissa), minkä jälkeen seos injisoitiin reaktoriin. Polymerointiaika oli 10 min. Sisällytetyn C3:n määrä määritettiin IR-mittauksella.

10 Taulukko 3

Esimerkki	siirtymämetallikompleksi	
L	$(C_5Me_5(CH_2)_2N(C_{10}H_{21})_2)TiCl_2$	7,7 g kirkasta kumia, jossa oli 63 % C ₃ :a
LI	$(C_5Me_5(CH_2)_2N^tBu_2)TiCl_2$	3,1 g kirkasta kumia
LII	$(C_5H(^iPr)_2(CH_2)_2NMe_2)TiCl_2$	10,0 g kumia
15 LIII	$(C_5Me_5Me_2SiCH_2PPh_2)TiCl_2$	20,4 g kumia, jossa oli 14 % C ₃ :a
LIV	$(C_5H_5(^{tert}Bu)(CH_2)_2NMe_2)TiCl_2$	9,0 g kumia, jossa oli 15 % C ₃ :a

Esimerkit LV ja LVI

Jatkuvatoimiset polymeroinnit 160 °C:ssa

20 Jatkuvatoimiset etyleenin/okteenin-kopolymeroinnit suoritettiin käyttämällä esimerkin I metyloitua katalysaattoria $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$:n kanssa aktivaattorina ja TEA:n kanssa puhdistusaineena. Autoklaavi (2 l, 9,0 MPa) täytettiin täydellisesti bensiinillä. Esimerkissä LV H₂-syöttö oli 0,4 nl/tunti, ja esimerkissä LVI ei käytetty H₂:ta.

Esimerkissä I esitetty katalysaattori metyloitiin MeLi:llä dietyylieetterissä standardimenettelytapoja käyttäen. Tulokset esitetään taulukossa 4.

30

Taulukko 4

Esimerkki	aktiivisuus kg/mol Ti	D23 tiheys	MI	Mw/Mn	FR I21/I2	C8/C2 (m/m)
LV	6672	912	0,5	2,3	46,5	0,2
LVI	6960	887	17	2,5	26,5	0,59

Taulukko 5

Esimerkkejä keksinnön mukaisista siirtymämetallikomplekseista (katso kaavoja I ja VI)

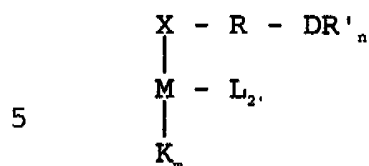
M	L	Y	R	D	R'	K
Ti	Cl	C ₃ H ₇	dimetyylisilyyli	N	metyyli	L
Zr	F	C ₃ Me ₄	dietyylisilyyli	P	etyyli	Y-R'
Hf	Br	Indenyyli	dipropyylisilyyli	As	propyyli	X
V	I	Fluorenyyli	dibutyylisilyyli	Sb	n-butyyl	dietyylieetteri
Nb	metyyli	bentsofluorenyyli	metyyliamido	O	n-pentyyli	tetrahydrofuraani
Ta	metoksi	oktahydrofluorenyyli	dimetyyligermanyli	S	metoksi	trimetyyliamiini
Cr	etoksi	C ₄ H ₉ (N-Bu)	dietyyligermanyli	Se	etoksi	trietyyliamiini
Mo	hydridi	tetrahydroindenyyli	dietyylipropyleeni		Cl	trimetyylifosfiini
N	isopropyyli	C ₄ H ₉ (SiMe ₃)	tetrametyylidisiloksaani		F	trietyylifosfiini
	oktyyli	metyyliamido	difenyylisilyyli		Br	trifenyylifosfiini
	propoksi	fenyylifosfido	tetrametyylisilaetyleni		I	dimetyylisulfidi
	fenoksi		metyleeni			dimetyylianiini
	bentsyyli		dietyylimetyleeni		fenoksi	
	metyyliitio		etyleeni		bentsyyli	
			dimetyylietyleeni		H	
			etyylifosfidino			
			fenyylifosfidino			

Patenttivaatimukset

1. Katalysaattorikoostumus, joka soveltuu olefiinin polyme-
 rointiin ja käsittää pelkistettyä siirtymämetallikompleksia ja
 5 kokatalysaattoria, **tunnettu** siitä, että siirtymämetallikomp-
 leksilla on seuraava rakenne:



- jossa X on $(\text{Ar}-\text{R})_s\text{Y}(-\text{R}-\text{DR}'_n)_q$
 15 ja symboleilla on seuraavat merkitykset:
 M pelkistetty siirtymämetalli alkuaineiden jaksollisen jär-
 jestelmän ryhmästä 4, 5 tai 6,
 X monihampainen monoanioninen ligandi,
 Y syklopentadienyyliryhmä, amidino- tai fosfidinoryhmä,
 20 joka on liittynyt M:ään,
 R mahdollinen liittävä ryhmä Y-ryhmän ja DR'_n - tai Ar-ryhmän
 välillä,
 D elektroneja luovuttava heteroatomi, joka on alkuaineiden
 jaksollisen järjestelmän ryhmästä 15 tai 16,
 25 R' substituentti,
 Ar elektroneja luovuttava aryyliiryhmä,
 L monoanioninen ligandi, joka on liittynyt M:ään, syklopen-
 tadienyyliryhmää, amidino- tai fosfidinoryhmää lukuun
 ottamatta,
 30 K neutraali tai anioninen ligandi, joka on liittynyt M:ää,
 m K-ryhmien lukumäärä,
 n D:hen liittyneiden R'-ryhmien lukumäärä,
 q ja s
 q + s $\geq$ 1.
 35 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattorikoostumus,
tunnettu siitä, että siirtymämetallikompleksilla on seuraava
 rakenne:



jossa:

M on siirtymämetalli alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä 4 hapetusasteessa 3+.

3. Kunnan hyvänsä patenttivaatimuksista 1-2 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että siirtymämetalli on tiitaania (Ti).

4. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-3 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että elektroneja luovuttava heteroatomi D on tyyppi (N) tai fosfori (P).

5. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-4 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että R'-ryhmä DR'_n-ryhmässä on n-alkyyli-ryhmä.

6. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-5 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että R-ryhmällä on seuraava rakenne:

$(-\text{CR}'_2-)_p$, $(-\text{SiR}'_2)_p$ tai $(-\text{SiR}'_2-\text{CR}'_2-)_p$, jossa $p = 1-4$.

7. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-6 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että L on halogenidi, alkyyli-ryhmä tai bentsyyli-ryhmä.

8. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-7 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että Y-ryhmä on substituoitu syklopentadienyli-ryhmä.

9. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-8 mukainen katalyssaattorikoostumus, **tunnettu** siitä, että kokatalyssaattori si-

sältää lineaarista tai syklistä aluminoksaania tai triaryyli-boraania tai triaryylliboraattia.

5 10. Menetelmä olefiinin polymerointiin katalysaattorijärjestelmän vaikutuksen alla, **tunnettu** siitä, että olefiini polymeroidaan minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1-9 mukainen katalysaattorikoostumuksen vaikutuksen alla.

10 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että olefiini on α -olefiinia, sisäistä olefiinia, syklistä olefiinia ja/tai di-olefiinia.

15 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että α -olefiini on eteeniä, propeenä, buteenä, penteeniä, hepteeniä, okteenä ja/tai styreeniä.

20 13. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 10-12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymeeri valmistetaan eteenin ja/tai propeenin pohjalta.

25 14. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 10-12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valmistetaan kumimaista polymeeriä eteenin, α -olefiinin ja mahdollisesti dieenin pohjalta.

30 **Patentkrav**

35 1. Katalysatorkomposition som är lämplig för polymerisation av en olefin och omfattar ett komplex av en reducerad övergångsmetall och en samkatalysator **kännetecknad** av att komplexet av den reducerade övergångsmetallen har följande struktur:



vari X är $(\text{Ar-R})_n\text{Y}(-\text{R-DR}')_q$

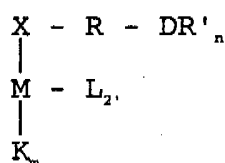
och symbolerna har följande betydelser:

- M är en reducerad övergångsmetall från grupp 4, 5 eller 6 i det periodiska systemet,
 X är en flertandad monoanjonisk ligand,
 Y är en cyklopentadienylgrupp, en amidino eller fosfidino-
 5 grupp, bunden till M,
 R är en eventuell förenande grupp mellan Y-gruppen och DR'_n eller Ar-gruppen,
 D är en elektrondonerande heteroatom vald bland grupp 15 eller 16 i det periodiska systemet,
 10 R' är en substituent,
 Ar är elektrondonerande arylgrupp
 L är en monoanjonisk ligand bunden till M, med uteslutande av en cyklopentadienylgrupp, en amidino- eller fosfidino-grupp,
 15 K är en neutral eller anjonisk ligand bunden till M,
 m är antalet K-grupper
 n är antalet R'-grupper bundna till D,
 q och s
 $q + s \geq 1.$

20

2. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att övergångsmetallkomplexet har följande struktur:

25



30 vari:

M är en övergångsmetall från grupp 4 i det periodiska systemet i oxidationstillstånd 3+.

35

3. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-2, **kännetecknad** av att övergångsmetallen är titan (Ti).

4. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknad** av att den elektrondonerande heteroatomen D är kväve (N) eller fosfor (P).

5. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att R'-gruppen i DR'_n-gruppen är en n-alkylgrupp.

- 5 6. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknad** av att R-gruppen har följande struktur:

$(-CR'_2-)_p$, $(-SiR'_2)_p$ eller $(-SiR'_2-CR'_2-)_p$, vari $p = 1-4$.

- 10 7. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknad** av att L är en halogenid, en alkylgrupp eller en bensylgrupp.

- 15 8. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknad** av att Y-gruppen är en substituerad cyklopentadienylgrupp.

- 20 9. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknad** av att sam-katalysatorn innehåller en linjär eller cyklisk aluminoxan eller en triarylboran eller triarylborat.

- 25 10. Förfarande för polymerisation av en olefin under inverkan av ett katalysatorsystem, **kännetecknat** av att olefinen polymeriseras under inverkan av en katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1-9.

- 30 11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att olefinen är α -olefin, inre olefin, cyklisk olefin och/eller di-olefin.

- 35 12. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** av att α -olefinen är eten, propen, buten, penten, hepten, okten och/eller styren.

13. Förfarande enligt någon av patentkraven 10-12, **kännetecknat** av att en polymer framställes på basis av eten och/eller propen.

14. Förfarande enligt någon av patentkraven 10-12, **kännetecknat** av att en gummiliknande polymer framställs på basis eten, α -olefin och eventuell en dien.

119430

119430