

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 913135 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **913135**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F210/06
C08F 4/642
C08F210:08**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.06.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.06.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.12.1991**

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

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

27.06.1990 IT 20778/90

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Himont Incorporated, 2801 Centerville Road, Wilmington, Del. 19850-5439, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Galimberti, Maurizio, Italia, ITALIA, (IT)

2 •Albizzati, Enrico, Arona, Novara, ITALIA, (IT)

3 •Mazzocchi, Romano, Italy, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Syndiotaktisia kiteisiä propyleenikopolymeerejä

Syndiotaktiska kristallina propylenkopolymerer

Syndiotaktisia kiteisiä propyleenikopolymeerejä

Tämä keksintö koskee propeenin uusia kiteisiä kopolymeerejä, joilla on olennaisesti syndiotaktinen rakenne, ja menetelmää niiden valmistamiseksi.

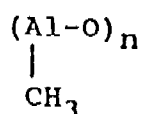
Vanhastaan tiedetään, kuinka modifioidaan isotaktista polypropeenä lisäämällä polymeroinnin aikana pieniä määriä komonomeereja, pääasiassa eteeniä ja 1-buteenia polymeerin saamiseksi, jolla on alentunut sulamispiste, joka sopii kalvojen valmistukseen, joilla on parannetut saumausominaisuudet.

Kirjallisuusviitteestä J.A.C.S. 1988, 110, 6255 tiedetään kuinka polymeroidaan propeenä katalyyttisellä systeemillä, joka on saatu stereojäykästä zirkonium- tai hafniummetalloseenista, kuten Zr- tai Hf-isopropyyli(syklopentadienyyli-1-fluorenyyli)n diklorideista ja polymetyyli-aluminoksaanista, jolloin saadaan syndiotaktista polypropeenä.

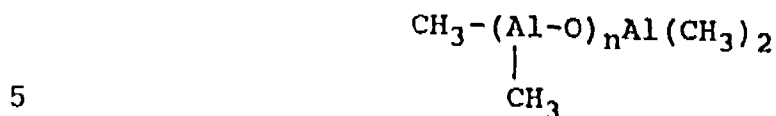
Julkaistussa EP-patenttihakemuksessa 318 049 kuvataan kopolymeerien valmistusta, joilla on propeenin isotaktinen rakenne, käyttäen pienehköjä määriä eteeniä, buteeni-1:ä tai 4-metyylipenteeni-1:ä, joilla kopolymeereillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet ja alhainen liukoisuus ksyleeniin 25 °C:ssa, joka valmistus suoritetaan polymeroimalla ko. olefiineja katalyyteillä, jotka on saatu stereojäykistä ja kiraalisista zirkoniumyhdisteistä, kuten etyleeni-bis-(4,5,6-tetrahydroindenyyli)zirkoniumdikloridista ja polymetyyli-aluminoksaaniyhdisteistä.

Tämän keksinnön mukaisesti käyttäen katalyyttisysteemejä, jotka on saatu:

a) isopropyyli(syklopentadienyyli-1-fluorenyyli)-zirkonium- tai hafniumdikloridista ja



b) aluminoksaaniyhdisteestä, jolla on kaava:
jossa n on luku välillä 2 - 25, tai kaava



jossa n on luku välillä 1 - 25,
on nyt mahdollista saada propeenin olennaisesti syndtio-
taktisia kopolymeereja käyttäen pienehköjä määriä 1-butee-
nia, joilla kopolymeereilla on korkea kiteisyys ja hyvät
mekaaniset ominaisuudet (hyvin samanlaiset kuin syndiotak-
tisella propeenihomopolymeerillä), sulamispiste välillä
110 - 140 °C ja rajoitettu liukoisuus ksyleeniin huoneen-
lämpötilassa (25 °C:ssa ksyleenin liukeneva polymeerijae on
alle 10 painoprosenttia), polymeroimalla monomeereja olo-
suhteissa, joissa muodostuneella kopolymeerilla on saman-
lainen koostumus kuin kaasufaasissa olevien monomeerien
seoksella.

On havaittu, ja tämä muodostaa tämän keksinnön täy-
sin yllättävän piirteen, että kopolymeerien koostumus on
samanlainen kuin kaasufaasissa olevien monomeerien koos-
tumus, kun mainitun seoksen buteeni-1-pitoisuus on 2 -
10 mol-%.

Toimimalla edellä mainituissa olosuhteissa saadaan
kopolymeereja, joilla on homogeeninen komonomeerijakautu-
ma. Tämä määritetään ¹³C-NMR:n avulla: siinä ei esiinny
signaaleja, jotka ovat tyypillisiä useille peräkkäisille
buteeniyksiköille. Olennaisesti syndiotaktisilla kopoly-
meereilla tarkoitetaan kopolymeereja, joiden rrrr-pentadi-
sisältö on yli 85 %.

Mahdollisuus saada tämän keksinnön kopolymeereja
oli täysin odottamaton, sillä propeenin polymerointi yh-
dessä muiden komonomeerien kuin buteeni-1:n, kuten eteenin
ja 4-metyylipenteeni-1:n kanssa saa aikaan kopolymeereja,
jotka ovat erittäin liukoisia ksyleeniin 25 °C:ssa.

Tämän keksinnön kopolymeerien valmistus käyttäen edellä kuvattuja kopolymeereja tehdään suorittamalla polymerointi nestefaasissa (inertin hiilivetyliuottimen läsnä ollessa tai nestemäisessä propeenissa) ja syöttämällä monomeerien kaasumaista seosta, jolla on vakiokoostumus. Polymerointi suoritetaan lämpötiloissa välillä $-30 - +70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja edullisesti välillä $+20 - +30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Edellä kuvatuissa olosuhteissa saaduilla kopolymeereilla on ominaisviskositeetti tetrahydronaftaleenissa $135\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa yli $0,2\text{ dl/g}$. Kuten jo mainittiin, kopolymeerit ovat hyödyllisiä pääasiassa kalvoalalla: tämä johtuu niistä saatujen kalvojen hyvistä saumattavuuspiirteistä.

Seuraavat esimerkit annetaan keksinnön valaisemiseksi eikä sen rajoittamiseksi.

15 **Esimerkit**

Esimerkki 1

Polymetyylialuminoksaanin synteesi

500 ml:n kolviin, joka on varustettu lämpömittarilla, pulputusjäähdyttäjällä, joka on yhdistetty kaasumittariin, 100 ml:n tiputussuppilolla, kaasumaisen typen venttiilillä ja magneettisekoittimella, syötetään typpi-atmosfäärissä $39,4\text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 250 ml tolueenia ja 50 ml AlMe_3 tiputussuppilon avulla.

25 Typpiventtiili suljetaan samalla, kun venttiili kaasumittariin avataan ja ympäristön lämpötilassa Al-tri-metyyli tiputetaan 5 - 10 minuutissa alumiinisulfaattisuspensioon, jota pidetään voimakkaan sekoituksen alaisena.

30 Lämpötila kohoaa $55\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen, minkä jälkeen se nostetaan $70\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen ja pidetään vakiona kuuman hauteen avulla. Reaktio saatetaan päätökseen 4 tunnissa. Suspensio suodatetaan ja liuos kuivataan: saadaan $15,8\text{ g}$ tuotetta, joka vastaa $44\text{ }\%$:n saantoa.

Keskimääräinen kryoskooppinen moolimassa on 1 200 ja keskimääräinen oligomeroitumisaste on 21.

Zirkoniumyhdisteen synteesi

Isopropyyli(syklopentadienyli-1-fluorenyyli)zirkoniumdikloridin synteesi on suoritettu kirjallisuusviitteen J.A.C.S. 1988, 110, 6255 mukaisesti seuraavassa esitetyllä tavalla.

Kaikki toimenpiteet suoritetaan inertissä atmosfäärissä.

4,93 g ligandia, isopropyyli(syklopentadieeni-1-fluoreenia) liuotetaan n. 150 ml:aan tetrahydrofuraania. Tähän liuokseen lisätään tiputussuppilon avulla ja sekoittaen 23 ml n-butyylilitiumia (1,6-M heksaanissa vastaa 36,8 mol). Dianionisuola eristetään punaisena kiinteänä aineena haihduttamalla liuotin alipaineessa ja puhdistetaan sitten pesemällä se viisi kertaa pentaanilla. 4,62 g $ZrCl_4$ suspendoidaan 200 ml:an CH_2Cl_2 ja jäähdytetään $-78\text{ }^{\circ}C$:seen ja dianionia sisältävä astia jäähdytetään myös $-78\text{ }^{\circ}C$:seen. $ZrCl_4$ -suspensio kaadetaan nopeasti kiinteään dianionin päälle, pidetään sekoittaen n. 2 tuntia $-78\text{ }^{\circ}C$:ssa, minkä jälkeen lämpötilan annetaan kohota ympäristön lämpötilaan ja seosta pidetään sekoituksen alaisena yli yön. $LiCl$ poistetaan suodattamalla ja se pestään toistuvasti CH_2Cl_2 :lla. Tuote saadaan kiteyttämällä $-78\text{ }^{\circ}C$:ssa.

Polymerointi

100 ml:n lasiautoklaaviin, joka on varustettu venttiilillä, joka on yhdistetty alipaine/typpilinjoihin, magneettisekoittimella ja $25\text{ }^{\circ}C$:seen säädetyllä termostaattilla, syötetään typpivirtauksen alaisena liuos, joka sisältää 77,1 mg polymetyylialuminoksaania 50 ml:ssa tolueenia. Typpifaasin poiston jälkeen propeeni/1-buteeniseosta syötetään jatkuvasti (virtausnopeus 30 l/h) 200 kPa:n paineella. Sen jälkeen lisätään liuos, joka sisältää 0,7 mg edellä esitetyllä tavalla valmistettua zirkoniumyhdistettä ja 21,2 mg polymetyylialuminoksaania 10 ml:ssa tolueenia. Kaasuseoksen paine saatetaan 300 kPa:in. Polymerointi kes-

keytetään 10 minuutin kuluttua ruiskuttamalla 1 ml metanolia. Saadaan 3 g polymeeria.

Esimerkissä 2 ja vertailuesimerkeissä 1, 2 ja 3 käytetyt katalyyttikomponentit ovat samoja kuin esimerkissä 1.

Esimerkki 2

Suoritetaan propeenil-butteenin kopolymerointi saman menettelyn mukaisesti kuin esimerkissä 1 ja käyttäen seuraavia määriä aineosia: 0,2 mg zirkoniumyhdistettä, 26,0 mg polymetyylialuminoksaania, 55 ml tolueenia. Seos, joka sisältää 1,65 mol buteenia, syötetään 300 kPa:n paineella ja 30 l/h virtausnopeudella. 30 minuutin kuluttua 25 °C:ssa saadaan 0,8 g polymeeria.

Vertailuesimerkki 1

1 litran lasiautoklaaviin, joka on varustettu ulkopuolisella lämpövaipalla, venttiileillä, jotka on yhdistetty alipaine/typpilinjoihin, ja mekaanisella sekoittajalla, syötetään 350 ml tolueenia propeenivirtauksen alaisena ja se kyllästetään sitten kaasumaisella propeenilla 15 °C:ssa. Lämpövaipan termostaatti asetetaan 25 °C:seen ja lisätään liuos, jossa on 1,85 mg zirkoniumyhdistettä ja 0,87 g polymetyylialuminoksaania 10 ml:ssa tolueenia. Se paineistetaan sitten 400 kPa:in ja sitä polymeroidaan 80 minuuttia 25 °C:ssa. Polymerointi keskeytetään poistamalla kaasu ja ruiskuttamalla 1 ml metanolia. Saadaan 100 g polymeeria.

Vertailuesimerkki 2

Propeenil/eteenin kopolymerointi suoritetaan esimerkin 1 menetelmän mukaisesti ja seuraavilla aineosien määrillä: 0,9 mg zirkoniumyhdistettä, 183 mg polymetyylialuminoksaania, 45 ml tolueenia. Seosta, joka sisältää 2,5 mol-% eteeniä, syötetään 300 kPa:n paineella 30 l/h virtausnopeudella. 20 minuutin kuluttua 26 °C:ssa saadaan 6,3 g polymeeria.

Vertailuesimerkki 3

Propeeni/4-metyyli-1-penteenin kopolymerointi suoritetaan esimerkin 1 100 ml:n autoklaavissa.

- Autoklaaviin, jonka termostaatti on asetettu
- 5 25 °C:seen, syötetään 69,4 mg polymetyylialuminoksaania ja 60 ml tolueenia typpivirtauksen alaisena. Typpi poistetaan sitten ja 1 ml 4-metyyli-1-penteeniä lisätään typpiatmosfäärissä ja sen jälkeen ruiskutetaan liuos, joka sisältää
- 10 114,1 mg polymetyylialuminoksaania ja 1,8 mg zirkoniumyhdistettä 5 ml:ssa tolueenia. Paine saatetaan 300 kPa:in. Polymerointi keskeytetään 1 tunnin kuluttua ruiskuttamalla 1 ml metanolia. Saadaan 7,3 g polymeeria.

Taulukko.

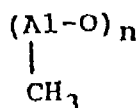
Esim. nro	Komonomeeri	Kaasun mol-%	koostumus C ₃ Komonomeeri	Aika (min)	Saanto (g)	Kopolymeerin koostumus C ₃ Komonomeeri	Omin. visk. (dl/g)	s.p. (°C)	Ksyleeniin (25 °C) liukeneva jae, paino-%
1	1-buteeni	98,5	1,5	30	0,8	98,7	1,3	1,10	131,0 4,2
2	1-buteeni	97,0	3,0	90	3	97,7	2,3	0,95	120,4 5,7
Vert. 1	=	100,0	0	80	100	100,0	0	1,30	138,8 0,8
Vert. 2	eteeni	97,5	2,5	45	6,3	98,7	1,3	0,91	118,7 43,4
		P (kPa)	ml						
Vert. 3	4-Me-1-pen- teeni	3	1	60	7,3	97,9	2,1	0,94	110,3 27,6

Patenttivaatimukset:

1. Propeenin ja 1-buteenin kiteiset kopolymeerit, joilla on olennaisesti syndiotaktinen rakenne, t u n -
 5 n e t t u siitä, että ne sisältävät 2 - 10 mol-% 1-buteeniyksiköitä, niiden sulamispiste on 120 - 140 °C ja ksyleenin liukeneva jae 25 °C:ssa on alle 10 paino-%.

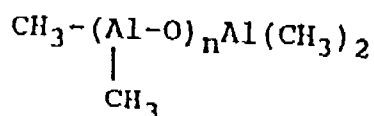
2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten kopolymerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 10 polymeroidaan proppeenin ja 1-buteenin kaasumaisia seoksia katalyyteillä, jotka on saatu (syklopentadienyli-1-fluorenyyli)-hafnium- tai -zirkoniumdikloridista ja syklistä tai lineaarisista polymetyyli-aluminoksaaniyhdisteistä, joilla on kaava:

15



jossa n on luku välillä 2 - 25, ja

20



jossa n on luku välillä 1 - 25, toimien olosuhteissa,
 25 joissa syötetyssä kaasuseoksessa oleva 1-buteenin moolisisältö on 2 - 10 % ja polymerointilämpötila on alle 20 °C.