(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 960741 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 960741

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.06.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.02.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.04.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **19.06.1995 PCT/EP1995/002372**

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

20.06.1994 IT 94001279 P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Montell Technology Company B.V.,** Hoeksteel 66, 2132 MS Hoofddorp, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Dall'Occo, Tiziano,** Ferrara, ITALIA, (IT)
2 • **Resconi, Luigi,** Ferrara, ITALIA, (IT)
3 • **Balbontin, Giulio,** Ferrara, ITALIA, (IT)
4 • **Albizzati, Enrico,** Arona (NO), ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Etyleenikopolymeereja, menetelmä etyleenipohjaisten polymeerien valmistamiseksi ja menetelmässä käytettävä katalyytti

Etylensampolymerer, förfarande för framställning av etylenbaserade polymerer och katalyter som används vid förfarandet

Etyleenikopolymeerejä, menetelmä etyleenipohjaisten polymeerien valmistamiseksi ~~ja menetelmässä käytettävä katalyytti~~

Keksintö koskee eteenikopolymeerejä ja erityisesti sellaisia eteenikopolymeerejä, joissa komonomeeriyksiköt ovat tasaisesti jakautuneina polymeeriketjussa ja joilla on leveä molekyylipainojakauma. Keksintö koskee myös menetelmää eteenipohjaisten polymeerien valmistamiseksi ja tässä menetelmässä käytettävää katalyyttisysteemiä.

On tunnettua, että polyeteeniä voidaan modifioida lisäämällä polymerointireaktion aikana pieniä määriä α-olefiineja, yleensä 1-buteenia, 1-hekseeniä tai 1-okteenia. Näin saadaan LLDPE (lineaarinen matalatiheyspolyeteeni) -kopolymeerejä, joissa pääketjulla on lyhyitä haaroja, jotka johtuvat α-olefiinikomonomeereista peräisin olevista yksiköistä.

Näillä ketjuilla on se ominaisuus, että kiteisyysaste ja siten myös kopolymeerin tiheys on osoittautunut alhaisemmaksi kuin polyeteenihomopolymeerillä. Tyypillisesti LLDPE-kopolymeerien tiheydet ovat luokkaa 0,910 - 0,940 g/cm^3. Tästä johtuen LLDPE-kopolymeereillä on optimaaliset mekaaniset ominaisuudet, erityisesti kalvojen valmistuksessa.

Kopolymeerien kiteisyyden ja tiheyden alentaminen on funktio lisätyn α-olefiinin tyypistä ja määrästä. Erityisesti mitä suurempi on lisätyn α-olefiinin määrä, sitä alhaisempi on saatava kiteisyys ja tiheys.

Kopolymeerin ominaisuudet riippuvat paitsi lisätyn α-olefiinikomonomeerin tyypistä ja määrästä, myös haarojen jakaantumisesta polymeeriketjulla. Erityisesti haarojen tasaisemmalla jakaantumisella on positiivinen vaikutus kopolymeerien ominaisuuksiin. Tosiasiassa lisäämällä sama määrä saman tyyppistä α-olefiinia, suurempi jakautuman ta-

saisuus sallii päästä alhaisempaan kiteisyysasteeseen ja tiheyteen.

Tavallisilla Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä valmistetuille LLDPE-kopolymeereille on tunnusomaista koostumuksen jakautumisen huono tasaisuus ja erityisesti toisiaan seuraavien komonomeeriyksiköiden läsnäolo polymeeriketjussa sekä pitkät eteeniyksikköjaksot. Riittävän matalatiheyksisten ja alhaisen kiteisyyden omaavien kopolymeerin valmistamiseksi on sen vuoksi välttämätöntä käyttää suuria määriä α-olefiinikomonomeeria.

Metalloseeniyhdisteisiin perustuvien katalyyttien käyttö on tehnyt mahdolliseksi saada LLDPE-kopolymeerejä, joilla on tasaisempi koostumus. Näillä, samaa kemiallista koostumusta olevilla kopolymeereillä, on etuna ylivoimaiset ominaisuudet verrattuna tavallisiin kopolymeereihin.

Metalloseenikatalyyteillä saaduilla kopolymeereillä on kuitenkin kapea molekyylipainojakauma (molecular weight distribution (M_wD)). Tämä ilmenee huonoina työstöominaisuuksina ja se voi olla haitallista erityisesti joissain sovellutuksissa, kuten kalvoina käytettäessä.

Tämän haittapuolen voittamiseksi on esitetty sellaisia LLDPE-kopolymeerien valmistusmenetelmiä, jotka tapahtuvat metalloseeniyhdisteen ja ei-metalloseenititaaniyhdisteen läsnä ollessa.

US-patentissa 4 701 432 esitetään esimerkiksi LLDPE:n valmistus katalyyttikomponentin läsnä ollessa, joka koostuu bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridista ja titaanitetrakloridista piikantajalla.

EP-patenttihakemus 439 964 esittää LLDPE:n valmistusta sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka käsittää metalloseeniyhdisteen ja yhdisteen, joka perustuu titaaniin, magnesiumiin ja halogeeniin.

Vaikka näin saaduilla LLDPE-kopolymeereillä onkin leveä molekyylipainojakauma, ei niillä siitä huolimatta ole tyydyttävää komonomeerijakaumaa polymeeriketjussa.

Eräs toinen ehdotettu systeemi on sellainen, jossa katalyytteinä käytetään kahta erilaista metalloseeniyhdistettä.

K. Heiland ja W. Kaminsky esittävät artikkelissa "Makromol. Chem. 193, 601 - 610 (1992)" eteenin ja 1-buteenin kopolymerointireaktion katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu ras-eteeni-bis(indenyyli)zirkoniumdikloridin ja ras-eteeni-bis(indenyyli)hafniumdikloridin seoksesta. Tällä katalyytillä saaduilla kopolymeereillä on oleellisesti bimodaalinen molekyylipainojakauma. Siitä huolimatta komonomeerijakauman säännöllisyys eri polymeeriketjuissa ei saavuta korkeaa tasoa. Tämä johtuu siitä, että kopolymeraatioparametrien r_1 ja r_2, jotka luonnehtivat käytettyä zirkonoseenia ja hafnoseenia, arvot eroavat suuresti toisistaan kuten esitetään edellisen julkaisun sivulla 607.

Sen vuoksi olisi suotava saada LLDPE-kopolymeeri, jolla on erittäin tasainen komonomeeriyksiköiden jakauma polymeeriketjussa ja samaan aikaan laaja molekyylipainojakauma.

Stereojäykät metalloseenit valmistetaan yleensä raseemisen ja mesomuodon seoksena. Mesomuoto poistetaan yleensä erottamalla ras/mesoseoksista, koska ainoastaan kiraalinen raseeminen muoto on stereospesifinen. Vain harvoja esityksiä tunnetaan mesomuodon käytöstä olefiinien polymeroinnissa.

EP-patenttihakemus 584 609 esittää erityisen mesomuodossa tai meso/ras-seoksena olevan silloitettujen bisindenyylimetalloseenien ryhmän ataktisten polyolefiinien valmistusta varten, joilla on korkea molekyylipaino ja kapea molekyylipainojakauma ($M_w/M_n \leq 4$). Erityisesti valmistettiin propeenihomo- ja kopolymeerejä.

EP-patenttihakemuksessa 643 078 esitetään eteenipohjaisten polymeerien valmistus, joilla on erittäin korkeat molekyylipainot ja kapea molekyylipainojakauma suorittamalla polymerointireaktio metalloseenipohjaisen kata-

lyytin läsnä ollessa, jossa metalloseeni on stereojäykkä ja se on mesoisomeerisessa muodossaan.

Yllättäen hakija on nyt todennut, että on mahdollista valmistaa LLDPE-kopolymeerejä, joilla on tasainen monomeeriyksiköiden jakauma polymeeriketjussa, samoin kuin muita eteenipohjaisia polymeerejä suorittamalla polymerointireaktio sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu stereojäykän metalloseeniyhdisteen raseemisten ja mesoisomeerien seoksesta.

Keksinnön kohteena on sen vuoksi eteenikopolymeeri, jossa ainakin yksi komonomeeri on valittu seuraavista:

(a) α-olefiinit, joilla on kaava CH_2=CH-CH_2R, jossa R on vety tai lineaarinen, haaroittunut tai syklinen alkyyliradikaali, jossa on 1 - 20 hiiliatomia,

(b) syklo-olefiinit, ja

(c) polyeenit,

joiden α-olefiini-, syklo-olefiini- ja/tai polyeenikomonomeerista peräisin olevien yksiköiden pitoisuus on 1 - 20 mol-%, edullisesti 2 - 15 mol-%, ja jolle on tunnusomaista:

(a) TREF (Temperature Rising Elution Fraktionation) -analyysissä eluoituu ainakin 90 paino-% kopolymeeriä vastaava määrä alle 50 °C lämpötilavälillä, ja

(b) $M_w/M_n > 3$, jossa M_w on painokeskimääräinen molekyylipaino ja M_n on lukukeskimääräinen molekyylipaino, molemmat GPC:llä määritettynä.

Kuvio 1 esittää tuloksia keksinnön mukaisen eteeni/1-buteeni-kopolymeerin TREF-analyysistä.

Kuvio 2 esittää TREF-analyysin tuloksia eteeni/1-buteeni-kopolymeerille, joka on valmistettu K. Heilandin ja W.Kaminskyn esittämällä menetelmällä edellä lainatussa artikkelissa.

Kuvio 3 esittää TREF-analyysin tuloksia keksinnön mukaiselle eteeni/1-hekseenikopolymeerille.

TREF-analyysi, joka on esitetty julkaisussa L. Wild, T.R. Ryle, D.C. Knobeloch ja I.R. Peak, J. Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 20, 441 - 455 (1982), antaa tietoa eteenijaksojen pituudesta ja siten komonomeeriyksiköiden jakaumasta polymeeriketjussa.

Tosiasiassa tämä menetelmä tekee mahdolliseksi kopolymeerien fraktioinnin niiden kiteisyyden perusteella ja siten kahden haaran, jotka johtuvat ketjussa olevista α-olefiiniyksiköistä, välissä olevien eteenijaksojen perusteella. Mitä tasaisempi on α-olefiiniyksiköiden jakauma, sitä rajoitetumpi on saatava lämpötilaväli, jossa polymeeri eluoituu.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien molekyylipaino jakautuu suhteellisen laajalle välille.

Yksi osoitus molekyylipainojakaumasta on annettu suhteessa M_w/M_n, joka keksinnön mukaisilla kopolymeereillä on yleensä suurempi kuin 3, edullisesti suurempi kuin 4 ja edullisemmin suurempi kuin 5.

Lisätietoa keksinnön mukaisten kopolymeerien molekyylipainojakaumasta on saatavissa sulaindeksimittauksesta. Erityisesti sulaindeksisuhteen E/F, jossa olosuhteet F tarkoittavat 21,6 kg kuormaa, kun taas olosuhteet E tarkoittavat 2,16 kg kuormaa, arvo on osoittautunut korkeaksi. Noin 0,4 MIE-arvoille MIF/MIE-suhteen arvot, ovat yleensä suuremmat kuin 50, edullisesti suuremmat kuin 70 ja edullisemmin suuremmat kuin 100.

Keksinnön mukaisille kopolymeereille saatava sulamispiste, joka on funktio komonomeerin tyypistä ja määrästä, on yleensä alle 120 °C ja se voi saavuttaa alle 100 °C arvon.

Keksinnön mukaisille kopolymeereille saatu tiheys, joka myös on funktio komonomeerin tyypistä ja määrästä, on yleensä alle 0,94 g/cm^3 ja se voi saavuttaa alle 0,90 g/cm^3 suuruisia arvoja.

Erityisesti keksinnön eräältä kannalta viime mainittu koskee eteenikopolymeeriä, jossa on 1-buteenia ja 1-buteenista johtuvien yksiköiden pitoisuus on 1 - 20 mol-%, ja jolle on tunnusomaista, että

(a) 1-buteenin paino-osuus (%B), ^{13}C-NMR-analyysillä määritettynä, ja kopolymeerin tiheys (D) toteuttavat seuraavan yhtälön:

$$\%B + 285\ D \leq 272$$

(b) $M_w/M_n > 3$, jossa M_w on painokeskimääräinen molekyylipaino ja M_n on lukukeskimääräinen molekyylipaino, molemmat määritettynä GPC:llä.

Keksinnön mukaisille kopolymeereille on edelleen tunnusomaista suhteellisen matalat liukoisuusarvot ksyleenissä 25 °C:ssa, mikä yleensä on alle 10 paino-% ja voi saavuttaa alle 5 paino-%:n arvot.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien rajaviskositeetti (I.V.) -arvot ovat yleensä yli 0,5 dl/g ja edullisesti yli 1,0 dl/g. Rajaviskositeetti voi saavuttaa arvoja 2,0 dl/g ja ylikin.

Esimerkkejä kaavan CH_2=CH-CHR mukaisista α-olefiineista, joita voidaan käyttää komonomeereina keksinnön mukaissa kopolymeereissä, ovat propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 4,6-dimetyyli-1-hepteeni, 1-dekeeni, 1-dodekeeni, 1-tetradekeeni, 1-heksadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-eikoseeni ja allyylisykloheksaani. Edullisesti käytetään 1-buteenia, 1-hekseeniä tai 1-okteenia ja edullisemmin 1-buteenia.

Esimerkkejä syklo-olefiineista ovat syklopenteeni, syklohekseeni ja norborneeni.

Kopolymeerit voivat sisältää myös yksiköitä, jotka on johdettu polyeeneistä, erityisesti konjugoiduista tai ei-konjugoiduista lineaarisista tai syklisistä dieeneistä

kuten esimerkiksi 1,4-heksadieeni, isopreeni, 1,3-butadieeni, 1,5-heksadieeni ja 1,6-heptadieeni.

Muiden polyeenien kuin ei-konjugoitujen α-diolefiinien, joissa on 6 tai useampia hiiliatomeja, tapauksessa niitä käytetään edullisesti 0 - 3 mol-%:n määrinä toisena α-olefiinikomonomeerina.

Lisäkohteena keksinnössä on menetelmä eteenipolymeerien valmistamiseksi, joka käsittää eteenin polymerointireaktion sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu seuraavien komponenttien reaktiotuotteesta:

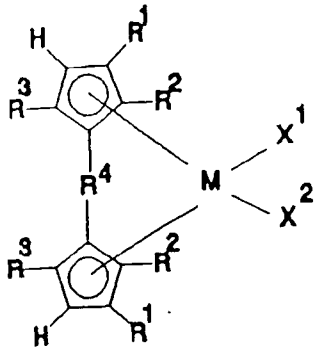
(A) stereojäykän metalloseeniyhdisteen raseemisten ja mesoisomeerien seos siirtymämetallista, joka kuuluu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin III; IV tai V tai lantanideihin, jossa kaksi syklopentadienyyliligandia on kiinnittynyt toisiinsa kemiallisella sillalla, ja

(B) ainakin yksi kokatalyytti, joka pystyy aktivoimaan metalloseeniyhdisteen sekä raseemisen että mesomuodon, valittu alumoksaaneista ja yhdisteistä, jotka pystyvät muodostamaan alkyylimetalloseenikationin.

Eteenipolymerointireaktio voidaan suorittaa ainakin yhden komonomeerin läsnä ollessa, joka on valittu kaavan CH_2=CH-CH_2R mukaisista α-olefiineista, jossa R on lineaarinen, haaroittunut tai syklinen alkyyliradikaali, jossa on 1 - 20 hiiliatomia, syklo-olefiineista ja/tai polyeeneistä. Tällä tavoin on mahdollista valmistaa keksinnön aiheena olevia eteenikopolymeerejä.

Metalloseeniyhdisteen raseeminen muoto ja mesomuoto ovat mukana painosuhteessa 99:1 - 1:99, vastaavasti.

Stereojäykkiä metalloseeniyhdisteitä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat sellaiset, joilla on kaava:

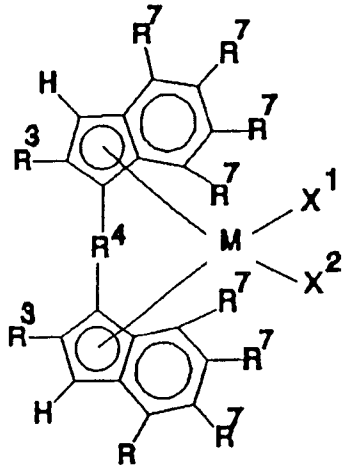


(I)

jossa M on metalli, joka on Ti, Zr tai Hf,
substituentit R^1 ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaalit ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;
substituentit R^2 ja R^3 ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;
jos substituentit R^2 ovat muuta kuin vetyä, voivat samassa syklopentadienyylissä olevat substituentit R^1 ja R^2 muodostaa renkaan, joka sisältää 5 - 20 hiiliatomia;
R^4 on kaksiarvoinen ryhmä, joka on valittu seuraavista: $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$, $(GeR^5_2)_n$, NR^5 tai PR^5, jossa substituentit R^5 voivat olla samoja tai erilaisia ja ne ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja jos R^4 on $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$ tai $(GeR^5_2)_n$, kaksi R^5-substituenttia samassa hiili-, pii- tai germaniumatomissa voi muodostaa renkaan, joka sisältää 3 - 8 atomia, n on kokonaisluku 1 - 4, edullisesti 1 tai 2;

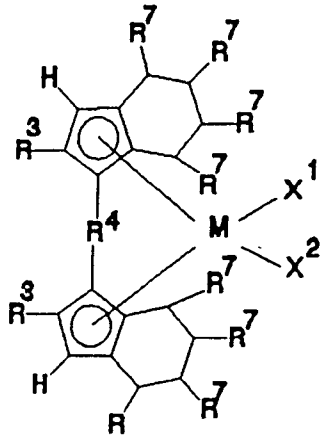
substituentit X^1 ja X^2 ovat vety tai halogeeniatomeja, R^6, OR^6, SR^6, NR^6_2 tai PR^6_2, jossa substituentit R^6, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;

Sellaiset stereojäykät metalloseeniyhdisteet ovat edullisia, joilla on kaava (II)



(II)

ja kaava (III)



(III)

jossa kaavoissa (II) ja (III) M, R^3, R^4, X^1 ja X^2 on määritelty edellä ja substituentit R^7 ovat vety, C_{1-10}-alkyyli-

radikaaleja, C_{3-10}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-10}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-10}-aryyliradikaaleja, C_{7-10}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-10}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja ja lisäksi kaksi vierekkäistä R^7-substituenttia voivat muodostaa renkaan, jossa on 5 - 8 hiiliatomia.

Sellaiset kaavan (II) tai (III) mukaiset stereojäykät metalloseeniyhdisteet ovat erityisen sopivia, joissa M on Zr, substituentit R^3 ovat vetyatomeja tai C_{1-2}-alkyyli, substituentit R^7 ovat vetyjä tai metyyliryhmiä, substituentit X^1 ja X^2 ovat kloori tai metyyliryhmiä ja ryhmä R^4 on $(CH_2)_2$- tai $Si(CH_2)_2$-radikaali.

Ei-rajoittavia esimerkkejä keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäväksi sopivista metalloseeneista ovat:

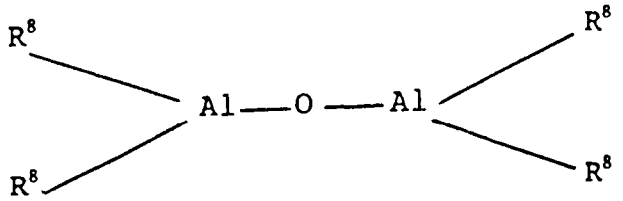
$CH_2H_4(Ind)_2MCl_2$	$CH_2H_4(Ind)_2MMe_2$
$C2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$	$CH_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$
$CH_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$	$CH_2H_4(H_4Ind)_2M(NMe_2)OMe$
$Me_2Si(Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(Ind)_2MMe_2$
$Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$	$Ph2Si(Ind)_2MCl_2$
$C2Me_4(Ind)_2MCl_2$	$Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$
$C2H_4(2\text{-}MeInd)_2MCl_2$	$C2H_4(4,7\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$
$C2H_4(5,6\text{-}Me_2Ind)_2MCl$	$C2H_4(2,4,7\text{-}Me_3Ind)_2MCl_2$
$C2H_4(2\text{-}MeH_4Ind)_2MCl_2$	$C2H_4(4,7\text{-}Me_2H_4Ind)_2MCl_2$
$C2H_4(2,4,7\text{-}Me_3H_4Ind)_2MCl_2$	$C2H_4(Bents[e]Ind)_2MCl_2$
$C2H_4(2\text{-}Me\text{-}Bents[e]Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2\text{-}MeInd)_2MCl_2$
$Me_2Si(4,7\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(5,6\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$
$Me_2Si(2,4,7\text{-}Me_3Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2\text{-}MeH_4Ind)_2MCl_2$
$Me_2Si(4,7\text{-}Me_2H_4Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2,4,7\text{-}Me_3H_4Ind)_2MCl_2$
$Me_2Si(Bents[e]Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}Bents[e]Ind)_2\text{-}MCl_2$

jossa Me = metyyli, C_p = syklopentadienyyli, Ind = indenyyli, Ph = fenyyli, H_4Ind = 4,5,6,7-tetrahydroindenyyli ja M = Ti, Zr tai Hf, edullisesti Zr.

Erityisen edullinen metalloseeniyhdiste keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäväksi on eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)zirkoniumdikloridi.

Alumiinioksaanissa olevan alumiinin ja metalloseeniyhdisteessä olevan metallin välinen moolisuhde on yleensä noin 5:1 - 10 000:1 ja edullisesti noin 20:1 - 5 000:1.

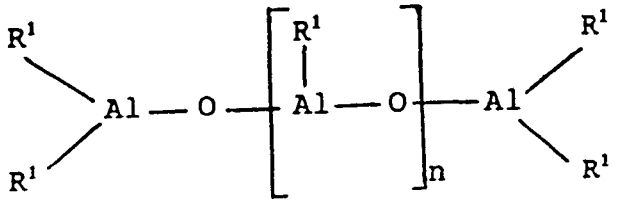
Alumiinioksaaneja, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat esimerkiksi sellaiset, jotka ovat lineaarisia, haaroittuneita tai syklisiä ja sisältävät ainakin yhden ryhmän tyyppiä (IV):



(IV)

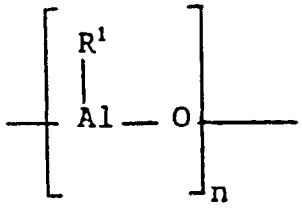
jossa substituentit R^8, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat R^1 tai ryhmä $-O-Al(R^8)_2$ ja jos sopivaa, jotkut R^8-substituenteista voivat olla halogeeniatomeja.

Erityisesti voidaan käyttää kaavan (V) mukaisia alumiinioksaaneja:



(V)

jossa n on 0 tai kokonaisluku 1 - 40 lineaaristen yhdisteiden tapauksessa tai kaavan (VI) mukainen alumiinioksaani



(VI)

jossa n on kokonaisluku 2 - 40 syklisten yhdisteiden tapauksessa.

Sellaiset alumiinioksaanit ovat erityisen sopivia keksinnössä käytettäväksi, joissa R^1-radikaalit ovat metyyliryhmiä, toisin sanoen metyylialumiinioksaaneja (MAO). Nämä voidaan saada saattamalla trimetyylialumiinioksaani (TMA) reagoimaan veden kanssa.

Ei-rajoittavia esimerkkejä alkyylimetalloseenikationin muodostamiseksi ovat kaavan Y^+Z^- mukaiset yhdisteet, joissa Y^+ on Brönsted-happo, joka pystyy luovuttamaan protonin ja reagoimaan palautumattomasti kaavan (I) mukaisen yhdisteen substituentin X^1 tai X^2 kanssa ja Z^- on yhteensopiva anioni, joka ei koordinoi ja joka pystyy stabiloimaan aktiiviset katalyyttilajit, jotka on saatu kahden yhdisteen reaktiossa ja jotka ovat riittävän labiileja ollakseen korvattavissa olefiinisella substraatilla. Edullisesti anioni Z^- koostuu yhdestä tai useammasta booriatomista. Edullisemmin anioni Z^- on kaavan $BAr_4^{(-)}$ mukainen anioni, jossa substituentit Ar, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat aryyliradikaaleja kuten fenyyli, pentafluorifenyyli tai bis(trifluorimetyyli)fenyyli. Tetrakis-pentafluorifenyyliboraatti on erityisen edullinen. Lisäksi on edullista käyttää kaavan BAr_3 mukaisia yhdisteitä. Tämän tyyppisiä yhdisteitä on esitetty esimerkiksi julkisessa kansainvälisessä patenttihakemuksessa WP 92/00 333, jonka sisältö mainitaan viitteksi.

Katalyytit, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, voivat lisäksi sisältää yhden tai useamman kaavan AlR^9_3 tai $Al_2R^9_6$ mukaisen alumiiniorganometalliyhdisteen, jossa substituentit R^9, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, on määritelty kuten substituentit R^1 tai ne ovat vetyä tai halogeeniatomeja.

Ei-rajoittavia esimerkkejä kaavan AlR^9_3 tai $Al_2R^9_6$ mukaisista yhdisteistä ovat:

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iEs)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$ ja $Al2(Et)_3Cl_3$, jossa Me = metyyli, Et = etyyli, iBu = isobutyyli ja iEs = isoheksyyli. Trimetyylialumiini (TMA) ja tri-isobutyylialumiini (TIBAL) ovat edullisia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäviä katalyyttejä voidaan edullisesti käyttää inerttikantajilla. Nämä saadaan laskeuttamalla metalloseeniyhdiste tai sen reaktiotuote kokatalyytin kanssa tai kokatalyytti ja sen jälkeen metalloseeniyhdiste inerttikantajille kuten esimerkiksi pii, alumiini, styreeni/divinyylibentseeni-kopolymeereille tai polyeteenille.

Erityisen edullinen ryhmä inerttikantajia, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat huokoiset orgaaniset kantajat, jotka on funktionaaliksi aktiivisilla vetyatomeilla. Sellaiset ovat erityisen edullisia, joissa orgaaninen kantaja on osittain silloitettu styreenipolymeeri. Näitä kantajia on esitetty italialaisessa patenttihakemuksessa MI93A001467, jonka sisältö sisällytetään viitteeksi.

Näin saatua tuotetta voidaan käyttää kaasufaasipolymeroinnissa yhdessä myöhemmän alkyylialumiiniyhdistelisäyksen kanssa, joko sellaisenaan tai veden kanssa esireagoineena.

Keksinnön mukainen eteenipolymerointimenetelmä voi tapahtua paitsi kaasufaasissa myös nestefaasissa inertin aromaattisen hiilivetyliuottimen läsnä ollessa, esimerkiksi tolueenin tai edullisesti alifaattisen liuottimen läsnä ollessa kuten esimerkiksi propaanin tai n-heksaanin.

Polymerointilämpötila on yleensä 0 - 200 °C, erityisesti 20 - 100 °C ja erityisemmin 30 - 80 °C.

Polymerointisaannot riippuvat katalyytin metalloseeniyhdisteen puhtaudesta. Keksinnön mukaisella menetel-

mällä saatuja metalloseeniyhdisteitä voidaan siten käyttää sellaisenaan tai ne voidaan viedä puhdistuskäsittelyyn.

Katalyytin komponentit voidaan tuoda kontaktiin toistensa kanssa ennen polymeroitia. Kontaktiaika on yleensä 1 - 60 minuuttia, edullisesti 5 - 20 minuuttia.

Seuraavat esimerkit on annettu havainnollistamistarkoituksessa eivätkä ne rajoita keksintöä.

Kuvaukset

Funktionaalisten ryhmien läsnäolo kantajalla varmistetaan IR-analyysillä. Aktiivisia vetyatomeja sisältävien funktionaalisten ryhmien kvantitatiivinen määritys suoritetaan kaasuvolumetrisella mittauksella trietyylialumiinin kanssa tapahtuneen reaktion jälkeen.

Huokoisuus ja pinta-alat määritetään typpiadsorptiolla BET-menetelmällä käyttäen Carlo Erban valmistamaa SORPTOMATIC 1900 -laitetta ja elohopeahuokoisuus käyttäen Carlo Erban valmistamaa Porosimeter 2000 -laitetta.

Rajaviskositeetti (IV) määritetään tetraliinissä 135 °C.

Sulaviskositeetti (MI) mitataan seuraavissa olosuhteissa:

- olosuhteet E (I_2:ASTM D-1238) 190 °C:ssa 2,16 kg kuormalla;
- olosuhteet F (I_{21}:ASTM D-1238) kuormalla 21,6 kg; sulavirtaussuhde (MFR) on yhtä suuri kuin suhde F/E.

Kopolymeerien komonomeeripitoisuus määritettiin ^{1}3C-NMR-analyysillä, joka suoritettiin Bruker 200 MHz -laitteen avulla käyttäen $C_2D_2Cl_4$ liuottimena 110 °C lämpötilassa.

Meso- ja raseemisen muodon suhde määritettiin ^{1}H-NMR-spektrillä, joka suoritettiin $CDCl_3$:ssa 25 °C:ssa ja ottaen referenssiksi $CDCl_3$-signaali 7,25 ppm:n kohdalla. Mesomuodon piikki on 2,54 ppm ja raseemisen muodon piikki 2,72 ppm:n kohdalla. Piikeistä johdettujen pinta-alojen suhteesta saatiin suhde meso/raseemiselle muodolle.

Absoluuttinen tiheys määritettiin upottamalla suulakepuristettu kopolymeerinäyte kolonniin, jossa oli ASTM D-1505:n mukainen tiheysgradientti.

Näennäisbulkkitiheys (apparent bulk density (ABD)) määritettiin DIN menetelmällä 53194.

Differentiaalipyyhkäisykalorimetria (DSC) -mittaukset suoritettiin Perkin Elmer Co Ltd:n valmistamalla DSC-7-laitteella seuraavan menetelmän mukaisesti. Noin 10 mg näyte kuumennettiin 180 °C:seen pyyhkäisynopeudella 10 °C/minuutissa; näytettä pidettiin 5 minuuttia 180 °C:ssa ja jäähdytettiin sitten pyyhkäisynopeudella 10 °C/minuutti. Toinen pyyhkäisy suoritettiin sitten samalla menetelmällä kuin ensimmäinen. Esitetyt arvot ovat niitä, jotka saatiin toisella pyyhkäisyllä.

Liukoisuus ksyleeniin 25 °C:ssa määritettiin seuraavan menetelmän mukaisesti. Noin 2,5 g polymeeriä ja 250 ml ksyleeniä pantiin ensimmäiseen pulloon, johon oli sovitettu jäähdyttäjä ja palautusjäähdyttäjä ja pidettiin typpivaipan alaisena. Se kuumennettiin 135 °C:seen sekoittaen noin 60 minuuttia. Sen annettiin jäähtyä 25 °C:seen sekoittaen. Se suodatettiin ja kun liuotin oli haihdutettu suodoksesta vakiopainoon, saatiin liukoisen aineen paino.

TREF-analyysit suoritettiin käyttäen laitteistoa, joka oli varustettu kahdella ruostumattomalla teräskolonnilla, joiden sisämitat olivat 800 x 26 mm. jotka oli liitetty toisiinsa U-liitoksella ja pakattu patjan kanssa, joka koostui pienistä silanoiduista lasipallosista. Näyte liuotettiin o-ksyleeniin (stabiloitu 0,03 paino-%:lla Irganox 1010 hapettumisenestoainetta) konsentraatiolla 7,5 mg/ml 140 °C:n lämpötilassa. Saatu liuos pantiin kolonniin, jota pidettiin 125 °C:ssa ja jäähdytettiin sitten seuraavassa järjestyksessä: 125 - 90 °C 30 minuutissa, 90 - 10 °C 14 tunnissa. Jäähdytyksen jälkeen tehtiin jatkuva eluointi o-ksyleenillä nopeudella 10 ml/minuutti, fraktiot koottiin joka 20. minuutti. Eluoinnin aika-

na kolonnin lämpötila nostettiin hitaasti 10 °C:sta 103 °C:seen nopeudella 0,15 °C/minuutissa ja sitten 103 °C:sta 125 °C:seen nopeudella 2,2 °C/minuutissa.

Kantajien valmistus

Polystyreenihartsi

Vesiliuos, joka koostui:

- 11 l tislattua vettä,
- 400 ml 5 paino-% ROAGIT SVM (Rohm) vesiliuosta
- 55,5 g PROLIT C10 (Caffaro), ja
- 11 g natriumkloridia

tuotiin typpikaasukehässä tilavuudeltaan 30 l:n lasireaktoriin, jossa oli lämpömittari, palautusjäähdyttäjä, sauvasekoittaja ja lämmönsäätöjärjestelmä. Tätä sekoitettiin (350 rpm) vielä tunnin ajan huoneenlämpötilassa ja sitten lisättiin orgaaninen liuos, joka koostui:

- 5,55 l n-oktaania,
- 1,85 l tolueenia,
- 1,55 l styreeniä,
- 2,55 l 64 % divinyylibentseeniä etyylivinyylibentseenissä, ja
- 74 g 75 % dibentsoyyliperoksidia vedessä.

Reaktorin lämpötila nostettiin 80 °C:seen tunnin kuluessa, pidettiin 8 tuntia ja tuotiin sitten takaisin huoneenlämpötilaan. Saatu tuote vietiin toistopesuihin tislatulla vedellä, uuttoon metanolilla 50 °C:ssa ja sen jälkeen kuivaukseen 100 °C:ssa 1 mm Hg jäännöspaineessa. Näin saatiin 2,7 kg tuote, jolla oli mikropallomorfologia ja jolla oli seuraavat ominaisuudet:

Pinta-ala: 370 m^2/g (BET), 126 m^2/g (Hg),

Huokoisuus: 1,74 ml/g (BET), 1,92 ml/g (Hg),

Keskihuokossäde: 94 Å (BET), 305 Å (Hg)

Partikkelikokojakauma (PSD):

0,8 % > 300 µm;

2,2 % 300 - 250 µm;

7,0 % 250 - 180 µm;

10,5 % 180 - 150 µm;
73,2 % 150 - 106 µm;
5,5 % 106 - 75 µm;
0,8 % < 75 µm.

Funktionaalisen kantajan (A1) valmistus

(a) Asylointi

300 ml hiilidisulfidia ja 30 g polystyreenihartsia tuotiin typpikaasukehässä tilavuudeltaan 750 ml:n lasireaktoriin, jossa oli lämpömittari, palautusjäähdyttäjä, sauvasekoittaja ja lämmönsäätöjärjestelmä. Kun vakiolämpötila 12 °C oli asettunut, lisättiin 66 g (0,49 mol) aiemmin jauhettua $AlCl_3$ ja sitten tunnin kuluessa 32 ml juuri tislattua CH_3COCl. Lämpötila tuotiin sitten 25 °C:seen ja pidettiin 6 tuntia sekoittaen. Seos siirrettiin sitten vakiosekoituksen alaisena 3 l:n pulloon, joka sisälsi seoksen noin 1 kg:sta jäämurskaa ja 300 ml:sta HCl (37 %) ja sekoitettiin vielä 30 minuuttia. Suodatuksen jälkeen talteen otettu hartsi vietiin toistuviin pesuihin tislatulla vedellä ja sitten asetonilla ja lopuksi metanolilla. Kuivauksen jälkeen saatiin 34 g tuotetta, jolla oli pallomainen morfologia. IR-spektri osoitti karbonyylille ominaista kohdalle 1 685 cm^{-1} keskittyvää kaistaa.

(b) Pelkistys

15,2 g kohdassa (a) saatua asetyloitua hartsia, 100 ml dioksaania, 100 ml tislattua vettä ja 15 g $NaBH_4$ tuotiin tilavuudeltaan 500 ml:n lasireaktoriin, johon oli sovitettu lämpömittari, palautusjäähdyttäjä ja sauvasekoittaja. Seosta sekoitettiin jatkuvasti 50 tuntia 25 °C:n lämpötilassa ja sitten lisättiin vielä 4 g $NaBH_4$, jatkaen sekoitusta vielä 70 tuntia. Suodatuksen jälkeen talteen saatu hartsi vietiin toistuviin pesuihin tislatulla vedellä, sitten asetonilla ja lopuksi metanolilla. Kuivauksen jälkeen saatiin talteen 13,4 g pallomaisen morfologian omaavaa tuotetta. IR-spektri osoitti levennettyä kaistaa 3 440 cm^{-1}:n kohdalle keskittyneenä, mikä on omi-

naista hydroksyylille, kun taas karbonyylikaista 1 685 cm^{-1}:n kohdalla oli pienentynyt paljon verrattuna kohdassa (a) saatuun hartsiin. Hydroksyyliryhmäpitoisuuden kaasuvolumetrisellä titrauksella trietyylialumiinilla määritettynä, todettiin olevan 3,3 meq per gramma hartsia.

Funktionaalisen kantajan (A2) valmistus

(a) Asylointi

4 300 ml metyleenikloridia ja 225 g polystyreenihartsia tuotiin tilavuudeltaan 6 litran reaktoriin, johon oli sovitettu mekaaninen sekoittaja ja termostaattisysteemi. Seos jäähdytettiin 10 °C:seen ja 580 g (aiemmin jauhettua) $AlCl_3$ lisättiin nopeasti. Samalla kun sisäinen lämpötila pidettiin 10 °C:ssa, 230 ml asetyylikloridia lisättiin tipoittain tunnin kuluessa. Reaktioseosta sekoitettiin jatkuvasti 25 °C:ssa vielä 24 tuntia. Reaktioseos kaadettiin varovasti suspensioon, joka koostui 2 160 ml:sta tislattua vettä, 2 160 g:sta jäätä ja 37 %:sta HCl-liuosta. Lisäyksen loputtua sekoitusta jatkettiin vielä 30 minuuttia ja kiinteä jäännös suodatettiin sitten pois ja pestiin toistuvasti tislatulla H_2O:lla ja sitten asetonilla ja sen jälkeen metanolilla. Saatu tuote kuivattiin 60 °C:ssa; 260 g tuotetta saatiin talteen. IR-spektri osoitti 1 680 cm^{-1} keskittyvän kaistan, joka kuului karbonyyliryhmälle.

(b) Pelkistys

1 060 ml metanolia ja 260 g kohdassa (a) saatua asyloitua hartsia tuotiin 3 litran pulloon, johon oli sovitettu mekaaninen sekoittaja, lämpömittari ja termostaattisysteemi. Samalla kun suspension lämpötila pidettiin alle 35 °C:ssa syötettiin 2 tunnin kuluessa liuosta, joka koostui 138 g:sta $NaBH_4$, 170 ml:sta NaOH (20 %) ja 1 060 ml:sta tislattua vettä. Seoksen annettiin reagoida 48 tuntia 25 °C:ssa ja sitten lisättiin hitaasti 200 ml asetonia $NaBH_4$-ylimäärän tuhoamiseksi. Hartsi suodatettiin pois ja pestiin sitten toistuvasti tässä järjestyksessä tislatulla

vedellä, asetonilla, metanolilla ja asetonilla. Tuote kuivattiin vakuumissa 60 °C:ssa 24 tuntia. Tuotetta saatiin talteen 234 g. IR-analyysi osoitti laajennetun kaistan, joka keskittyi 3 440 cm^{-1}:n kohdalle, samalla kun karbonyylikaista 1 680 hävisi. Hydroksiryhmäpitoisuus määritettiin kaasuvolumetrisellä titrauksella trietyyli-A:lla, jolloin saatiin 1,9 meq per gramma hartsi. Pallomaisen muodon omaavien hartsien keskimitta oli 150 µm ja pinta-ala- ja huokoisuusominaisuudet seuraavat: 327 m^2/g ja 0,7 ml/g ja keskihuokoshalkaisija 43 Å (Sorptomatic 1900 BET-huokoisuusmittari) ja 144 m^2/g ja 1,53 ml/g 212 Å huokosilla (Hg).

Katalyyttisten komponenttien valmistus

ras/meso-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridin valmistus

(a) 4,7-dimetyyli-indeenin valmistus

Synteesi suoritettiin menetelmällä, joka on esitetty julkaisussa "Organometallics, 1990, 9, 3098" (54 % saanto p-ksyleenille).

(b) 1,2-bis(4,7-dimetyyli-3-indenyyli)etaanin valmistus

38,2 g (265 mmol) 4,7-dimetyyli-indeeniä liuotettiin 350 ml:aan tetrahydrofuraania ja liuoksen lämpötila tuotiin 0 °C:seen. 165 ml n-butyylilitiumia (1,6 M heksaanissa, 264 mmol) lisättiin sitten tipoittain 2,5 tunnin kuluessa. Huoneenlämpötilaan palattaessa ja jatkettaessa sekoitusta 4 tuntia saatiin 4,7-dimetyyli-indenyylilitium. Tämä liuos jäähdytettiin -70 °C:seen ja käsiteltiin tipoittain 35 minuutin kuluessa 25,3 g:lla 1,2-dibromietaania (135 mmol) 15 ml:ssa tetrahydrofuraania. Huoneenlämpötilaan palattaessa saatiin kirkkaan keltainen liuos, johon lisättiin vettä. Orgaaninen faasi otettiin talteen ja kuivattiin Na_2SO_4:lla. Liuotin haihdutettiin sitten vakuumissa, tuotetta saatiin 20 g (saanto 48 %).

(c) ras/meso-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)-zirkoniumdikloridin valmistus (B1)

Suspensio, jossa oli 10 g 1,2-bis(4,7-dimetyyli-indenyyli)etaania (31,8 mmol) 80 ml:ssa tetrahydrofuraania, lisättiin kanyylin avulla liuokseen, jossa oli 2,82 g KH (70,3 mmol) 160 ml:ssa tetrahydrofuraania, vakiosekoituksessa. Kun vedyn kehittyminen oli lakannut, saatu ruskea liuos erotettiin KH-ylimäärästä. Tämä liuos ja liuos, jossa oli 12 g $ZrCl_4(THF)_2$ 250 ml:ssa tetrahydrofuraania, lisättiin tipoittain 3 tunnin kuluessa kanyylin avulla pulloon, joka sisälsi 50 ml nopeasti sekoitettua tetrahydrofuraania. Keltainen liuos ja sakka muodostui. Liuottimen vakuumipoiston jälkeen keltaoranssi jäännös (raseemisten ja mesoisomeerien seos suhteessa 2,33:1 ^{1}H-NMR-analyysin mukaan) vietiin uuttoon CH_2Cl_2:lla kunnes oranssi tuote oli kokonaan liuennut. Keltainen kiintoaine (1,7 g) osoittautui olevan yhtä stereoisomeeria, nimittäin mesoisomeeria (saanto 11,3 %). CH_2Cl_2:n haihdutuksen jälkeen oranssista liuoksesta saatiin 4,9 g keltaoranssia kiintoainetta vastaten seosta, jossa oli 93,7 % raseemista isomeeria ja 6,3 % mesoisomeeria ^{1}H-NMR-analyysillä määritettynä.

(d) ras/meso-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)-zirkoniumdikloridin valmistus (B2)

Seurattiin (c)-kohdan mukaista menettelyä, mutta CH_2Cl_2:n uuttoa jatkettiin kunnes saatiin 5,1 g keltaoranssia kiintoainetta vastaten seosta, jossa oli 90,6 % raseemista isomeeria ja 9,4 % mesoisomeeria ^{1}H-NMR-analyysillä määritettynä.

(e) ras-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)zirkoniumdikloridin valmistus (B3)

1,0 g kohdasta (c) saatua kiinteää tuotetta vietiin uudelleenkiteytettäväksi tolueenista -20 °C:ssa. 0,3 g oranssinvärisiä kiteitä erotettiin, joiden todettiin koostuvan puhtaasta ras-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)-zirkoniumdikloridista ^{1}H-NMR-analyysillä määritettynä.

Eteeni-bis(indenyyli)hafnium/zirkoniumdikloridi

(a) 1,2-bisindenyylietaanin valmistus

Seurattiin valmistusta, joka on esitetty artikkelissa J. Ewen, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 6544, Suppl. mat.

50,8 g indeniä (437 mmol) liuotettiin inerttikaasukehässä 500 ml:aan tetrahydrofuraania 2-kaulaisessa 2 l:n kolvissa ja jäähdytettiin -78 °C:seen. 175 ml n-butyylilitiumia (2,5 M heksaanissa, 437,5 mmol) lisättiin tipoittain hitaasti (tunti). Seoksen annettiin lämmetä uudelleen huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin vielä 4 tuntia. Se jäähdytettiin -78 °C:seen ja 40,42 g 1,2-dibromietaania (215 mmol) liuotettuna 100 ml:aan tetrahydrofuraania lisättiin tipoittain (20 minuutin kuluessa). Lisäyksen lopussa lämpötila vietiin 50 °C:seen, sekoitusta jatkettiin 12 tuntia ja seoksen annettiin sitten jäähtyä huoneenlämpötilaan ja 20 ml vettä lisättiin. Orgaaninen faasi kuivattiin ja jäännös uutettiin pentaanilla. Vakuumihaihdutus antoi 28,65 g tuotetta (saanto = 51,6 %).

(b) Eteeni-bis(indenyyli)hafniumdikloridi/eteeni-bis(indenyyli)zirkoniumdikloridin valmistus

7,13 g (27,8 mmol) 1,2-bisindenyylietaania ja 50 ml vedetöntä tetrahydrofuraania pantiin 2-kaulaiseen 250 ml:n pulloon. Keltainen liuos jäähdytettiin -78 °C:seen ja 34,5 ml n-butyylilitiumia (1,6 M heksaanissa, 55,2 mmol) lisättiin. Näin saatiin punakeltainen liuos, joka kuumennettiin refluksoiden minuutin ajan ja annettiin sitten jäähtyä huoneenlämpötilaan.

8,84 g vedetöntä HfCl4 (Strem-tuote, 2,7 % Zr) (27,6 mmol) pantiin nelikaulaiseen pulloon, jossa oli jäähdyttäjä ja liuotettiin 180 °C:n lämpötilassa 70 ml tetrahydrofuraania. Liuosta kuumennettiin sitten refluksoiden 30 minuuttia, mikä antoi ruskeavioletin suspension, jonka annettiin jäähtyä vallitsevaan lämpötilaan voimakkaasti sekoittaen.

Bisindenyylietaanin litiumsuolaliuos lisättiin sitten noin 2 minuutin kuluessa ja sekoitusta jatkettiin 2 tuntia ja 30 minuuttia. Saatu liuos tuli väriltään ruskeankeltaiseksi. Kaasumaisella HCl:lla kuplittaminen antoi keltaoranssin suspension. Liuotin poistettiin vakuumissa, 100 ml etyylieetteriä lisättiin ja seos jätettiin yön yli 0 °C:ssa. Jäännös suodatettiin pois eetteriliuoksesta, kuivattiin vakuumissa ja uutettiin kolmesti 100 ml:lla metyleenikloridia.

Liuos konsentroitiin 30 ml:ksi, mikä sai saostumaan keltaiset mikrokiteet, jotka suodatettiin pois.

Näin saatiin 1,15 g tuotetta, jonka ^{1}H-NMR osoitti koostuvan 96 %:sta eteeni-bis(indenyyli)hafniumdikloridia ja 4 %:sta eteeni-bis(indenyyli)zirkoniumdikloridia.

Metyylialumiinioksaani (MAO)

Käytettiin kaupallista tuotetta (Schering, nyt Witco, M_w 1400) 30 paino-%:n liuoksena tolueenissa. Haihtuvien fraktioiden vakuumipoiston jälkeen puolikiteinen materiaali murskattiin kunnes saatiin valkoinen jauhe, joka käsiteltiin edelleen vakuumissa (0,1 mmHg) 4 tuntia 40 °C:n lämpötilassa.

Tri-isobutyylialumiini (TIBAL)

Käytettiin kaupallista tuotetta (Schering, nyt Witco) 20 paino/tilavuus-%:n liuoksena heksaanissa.

Polymeraatiot

Kaikki katalyytinvalmistustoimenpiteet suoritettiin vedettömässä typpikaasukehässä.

Esimerkki 1

(a) Kantajalla olevan katalyytin valmistus

100 ml vedetöntä tolueenia ja 5,2 g kantajaa (Al) tuotiin tilavuudeltaan 350 ml:n lasireaktoriin, jossa oli lämpömittari, palautusjäähdyttäjä, sauvasekoittaja ja lämmönsäätösysteemi. 30 ml 1 M MAO:n tolueeniliuosta (157 mg Al/g kantajaa) lisättiin 40 minuutin kuluessa seokseen -5 °C:n vakiolämpötilassa jatkuvasti sekoittaen. Reaktion

annettiin edetä tunnin -5 °C:n lämpötilassa, sitten tunti 0 °C:n lämpötilassa, tunti 30 °C:ssa ja sitten 4 tuntia 80 °C:n lämpötilassa. Kun oli jäähdytetty 25 °C:seen kiinteä jäännös suodatettiin pois ja pestiin 100 ml:lla tolueenia ja uudelleen dispergoitiin 100 ml:aan tolueenia. Sitten se jäähdytettiin 0 °C:seen ja 50 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 224,2 mg seosta ras/meso-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridista (B1) (8,3 mg Zr/g kantajaa), lisättiin 55 minuutissa. Lämpötila tuotiin 30 °C:seen ja seosta sekoitettiin vielä 2 tuntia. Tämä antoi suspensiolle punertavan värin, sen annettiin laskehtia antaen sakan ja värittömän liuoksen, joka poistettiin sifonoimalla. Sakka pestiin sitten toistuvasti vedettömällä tolueenilla ja kuivattiin sitten vakuumissa. Talteen saatiin 7,0 g morfologialtaan mikropallomaista tuotetta, jolla oli seuraava koostumus painon mukaan: 9,6 % Al, 0,7 % Cl, 0,44 % Zr.

(b) Polymerointi

Tilavuudeltaan 2,5 l:n autoklaavi, johon oli sovitettu magneettiohjattu sauvasekoittaja, manometri, lämpötilaosoitin, katalyyttisyöttösysteemi, monomeerisyöttölinjat ja termostaattivaippa, puhdistettiin pesemällä propeenilla 70 °C:ssa. Vallitsevassa lämpötilassa tuotiin 5 mmol TIBAL:ia 5 ml:ssa heksaania, 1 260 ml propaania ja taulukon 1 esittämät määrät eteeniä, 1-buteenia ja vetyä ja reaktori kuumennettiin 45 °C:seen.

Katalyyttisuspensio valmistettiin Schlenk-tyyppisessä koeputkessa, jossa oli tappi pohjalla. 5 mmol TIBAL:ia 5 ml:ssa heksaania ja sitten 92 mg kohdassa (a) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä tuotiin peräkkäin 25 °C:n lämpötilassa.

Reagenssit jätettiin kosketuksiin 5 minuutiksi ja suspensio vietiin sitten autoklaaviin eteeniylipaineessa.

Lämpötila tuotiin sitten 50 °C:seen ja pidettiin vakiona polymeraation ajan. Kokonaispaine pidettiin vakio-

na syöttämällä eteeni/1-buteeni-seosta moolisuhteessa, joka oli 18. Polymeraatio lopetettiin tuomalla 0,6 l (STP) CO autoklaaviin 30 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen.

Paineen annettiin laskea reaktorissa hitaasti ja saatu polymeeri kuivattiin 60 °C:ssa vakuumissa.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 2

(a) Kantajalla olevan katalyytin valmistus

300 ml tolueenia ja 30,2 g kantajaa (A2) tuotiin tilavuudeltaan 750 ml:n vaipalliseen reaktoriin, johon oli sovitettu sauvasekoittaja, lämpömittari, palautusjäähdyttäjä ja lämmönsäätösysteemi.

Suspensio säädettiin termostaatilla -10 °C:seen, ja 200 ml liuosta, jossa oli 0,9 M MAO (160 g Al/g kantajaa) lisättiin 70 minuutissa. Seos pidettiin 60 minuuttia -10 °C:ssa, 60 minuuttia 0 °C:ssa, 60 minuuttia 30 °C:ssa ja 240 minuuttia 80 °C:ssa. Suspensio suodatettiin 50 °C:ssa ja vietiin 2 pesuun 200 ml:lla vedetöntä tolueenia ja kuivattiin lopuksi vakuumissa. Talteen saatiin 66,8 g pallomaisia partikkeleita, jotka sisälsivät 7,5 paino-% Al ja 27,0 paino-% liuotinta.

100 ml vedetöntä tolueenia ja 4,9 g saatuja pallomaisia partikkeleita tuotiin tilavuudeltaan 350 ml:n vaipalliseen reaktoriin, johon oli sovitettu sauvasekoittaja, lämpömittari, palautusjäähdyttäjä ja lämmönsäätöjärjestelmä.

Suspensio jäähdytettiin 0 °C:seen ja 30 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 0,1 g ras/meso-eteeni-bis(4,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumkloridiseosta (B1) (6,1 mg Zr/g kantajaa) lisättiin 30 minuutissa.

Väriltään punaoranssia suspensiota sekoitettiin vielä 3 tuntia 30 °C:ssa. Kun kiintoaine oli dekantoitu, neste suodatettiin ja jäännös vietiin 2 pesuun 100 ml:lla

heksaania ja kuivattiin lopuksi vakuumissa 25 °C:ssa. Talteen saatiin 3,6 g morfologialtaan mikropallomaista tuotetta, jolla oli seuraavat ominaisuudet painon mukaan: 8,7 % Al, 0,98 % Cl, 0,36 % Zr.

(b) Polymerointi

Esimerkin 1 kohdassa (b) esitettyä menetelmää seurattiin käyttäen 105 mg kodassa (a) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 3

Seurattiin esimerkin 2 kohdassa (a) esitettyä menetelmää, mutta käyttäen 9,6 mg Zr/g kantajaa. Talteen saatiin 3,3 g morfologialtaan pallomaista tuotetta, jolla oli seuraava koostumus painon mukaan: 8,6 % Al, 1,05 % Cl, 0,44 % Zr.

b) Polymerointi

Seurattiin esimerkin 1 kohdassa (b) esitettyä menetelmää käyttäen 106 mg kohdassa (c) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2. TREF-analyysin tulokset on esitetty kuviossa 1.

Esimerkki 4

Seurattiin esimerkin 2 kohdassa (a) esitettyä menetelmää, mutta käyttäen seoksen (B1) tilalla ras/meso-eteeni-bis-(4,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridia (B2) (7,8 mg Zr/g kantajaa). Talteen saatiin 5,4 g morfologialtaan pallomaista tuotetta, jolla oli seuraava koostumus painon mukaan: 8,1 % Al, 1,09 % Cl, 0,44 % Zr.

(b) Polymerointi

Seurattiin esimerkissä 1 kohdassa (b) esitettyä menetelmää käyttäen 267 mg kohdassa (a) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 5

Seurattiin esimerkin 1 kohdassa (b) esitettyä menetelmää, mutta ilman TIBAL:ia ja käyttäen MAO (4,2 mmol Al) ja 0,5 mg (B1)-seosta katalyytin valmistamiseksi.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeerin liittyvät tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 6

Seurattiin edellisen esimerkin mukaista menetelmää, mutta käyttäen 0,1 mmol MAO ja lisäämällä 5 mmol TIBAL:ia autoklaaviin.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeerin liittyvät tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkit 7 - 8

Seurattiin esimerkin 5 mukaista menetelmää mutta ilman MAO:a ja käyttäen 2,1 mmol TIBAL:ia ja 1,0 mg metalloseenia (B3). 1,05 mmol H_2O lisättiin sitten autoklaaviin.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 9 (vertailu)

Seurattiin esimerkin 5 mukaista menetelmää, mutta käyttäen 4,7 mmol (MAO) ja seoksen (B1) tilalla 1,0 mg seosta, joka koostui 96 %:sta eteeni-bis(indenyyli)hafniumdikloridia ja 4 %:sta eteeni-bis(indenyyli)zirkoniumdikloridia.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2. TREF-analyysin tulokset on esitetty kuviossa 2.

Esimerkki 10

Seurattiin esimerkin 1 kohdassa (b) esitettyä menetelmää, mutta suorittamalla polymerointi 70 °C:n lämpötilassa käyttäen 0,95 l vedetöntä heksaania propaanin tilalla ja 42 mg esimerkin 3 kohdassa (a) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 11

Edellisen esimerkin mukaista menetelmää seurattiin, mutta polymerointi suoritettiin 80 °C lämpötilassa ja käyttäen 16,4 mg kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 12

(a) Kantajalla olevan katalyytin valmistus

Seurattiin edellisen esimerkin 2 kohdassa (a) esitettyä menetelmää, mutta käyttäen seoksen (B1) tilalla ras/meso-eteeni-bis-(4,7-dimetyyli-indenyyli)zirkoniumdikloridia (B2) (7,8 mg Zr/g kantajaa). Talteen saatiin 5,4 g morfologialtaan pallomaista tuotetta, jolla oli seuraava koostumus painon mukaan: 8,1 % Al, 1,09 % Cl, 0,44 % Zr.

(b) Polymerointi

Tilavuudeltaan 2,5 litran autoklaavi, johon oli sovitettu magneettiohjattu sauvasekoittaja, manometri, lämpötilaosoittaja, katalyytin syöttösysteemi, monomeerisyöttölinja ja termostaattivaippa, puhdistettiin pesemällä propaanilla 70 °C:ssa.

Vallitsevassa lämpötilassa tuotiin 280 ml vedetöntä hekseeniä (tislattu $LiAlH_4$:lla), 5 mmol TIBAL:ia 5 ml:ssa heksaania, 640 ml propaania ja reaktori kuumennettiin sitten 55 °C:seen.

Komponentit jätettiin kosketuksiin 5 minuutiksi vallitsevassa lämpötilassa ennen kuin ne tuotiin autoklaaviin eteeniylipaineessa.

Lämpötila nostettiin 60 °C:seen ja pidettiin vakiona polymerointiajon aikana. Kokonaispaine pidettiin vakiona ajon aikana syöttämällä jatkuvasti eteeniä.

Polymerointi lopetettiin tuomalla autoklaaviin 0,6 l (STP) CO, mitä seurasi nopea jäähdytys 30 °C:seen. Kaasun annettin virrata hitaasti pois reaktorista ja saatu polymeeri kuivattiin vakuumissa 60 °C:ssa.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2. TREF-analyysin tulokset on esitetty kuviossa 3.

Esimerkki 13

(a) Kantajalla olevan katalyytin valmistus

Seurattiin esimerkin 12 kohdan (a) mukaista menetelmää, mutta käyttäen 12,2 mg Zr/g kantajaa.

Talteen saatiin 5,6 g morfologialtaan pallomaista tuotetta, jolla oli seuraava koostumus: 9,3 % Al, 1,03 % Cl, 0,51 % Zr.

(b) Polymerointi

Seurattiin esimerkin 12 kohdassa (b) esitettyä menetelmää, mutta käyttäen 132 mg kohdassa (a) saatua kantajalla olevaa katalyyttiä.

Polymerointiolosuhteet on esitetty taulukossa 1, kun taas polymeeriä koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 14

Tilavuudeltaan 2,5 l:n teräsautoklaavi, johon oli sovitettu magneettiohjattu sauvasekoittaja, manometri, lämpötilan osoittaja, katalyytin syöttösysteemi, monomeerin syöttölinjat ja termostaattivaippa, puhdistettiin pesemällä eteenillä 70 °C:ssa.

5 mmol TIBAL:ia 1 070 ml:ssa heksaania tuotiin autoklaaviin vallitsevassa lämpötilassa ja 70 °C:seen kuu-

mentamisen 16,8 bar eteenipaineistuksen jälkeen tuotiin 1,73 bar vetyä. Autoklaavi jäähdytettiin sitten 65 °C:seen.

Katalyyttisuspensio valmistettiin Schlenck-tyyppisessä koeputkessa, jossa oli pohjalla poistohana. 25 °C:n lämpötilassa lisättiin peräkkäin 5 mmol TIBAL:ia 5 ml:n heksaania ja 500 mg esimerkin 13 kohdassa (a) esitettyä kantajalla olevaa katalyyttiä. Komponentit jätettiin kosketuksiin 5 minuutiksi ja suspensio tuotiin sitten autoklaaviin eteeniylipaineessa.

Lämpötila nostettiin 70 °C:seen ja kokonaispaine pidettiin vakiona jatkuvalla eteenisyötöllä. 100 minuutin kuluttua polymerointi lopetettiin jäähdyttämällä 30 °C:seen ja tuomalla 0,6 l (STP) CO.

Polymeerisuspensio suodatettiin ja saatu polymeeri kuivattiin uunissa 60 °C:ssa vakuumissa. Näin saatiin 440 g pallomaisia rakeita, joilla oli seuraavat ominaisuudet:

MIE (I_2) = 0,34
MFR = 84
absoluuttinen tiheys = 0,9623 g/ml
ABD = 0,35 g/ml
Tm = 134 °C

Taulukko 1

Esimerkki	1-buteeni (ml)	etyleeni (bar)	H_2 (bar)	Aika (min)	Saanto (g)	Aktiivisuus (kg/g Zr:a/h)
1	285	16,5	0,05	154	136	131,0
2	165	15,9	0,11	120	132	125,7
3	164	15,9	0,11	120	252	237,7
4	170	16,4	0,55	166	604	186,0
5	363	16,7	0,3	120	130	676,2
6	164	16,0	0,1	120	46	239,3
7-vert.	370	16,8	0,38	120	350	910,3
8-vert.	500	10,6	0,31	120	127	330,3
9-vert.	117	17,6	0,2	120	63	90,7
10	204	31,1	0,13	120	200	538,5
11	210	33,5	0,11	120	68	471,1
12	280*	14,5	0,37	120	629	371,5
13	280*	14,6	0,56	240	335	86,3

*1-hekseeni

Taulukko 2

Esimerkki	$[\eta]$ (dl/g)	Sulaindeksi			1-buteeni (paino-%)	Tiheys (g/ml)	DSC		M_w/M_n	TREF ($\Delta\,^{\circ}C$/90 % polymeeri)	XSRT (paino-%)
		I_2 (g/10 min)	I_{21} (g/10 min)	MFR			Tm(II) ($^{\circ}C$)	ΔH_f (J/g)			
1	1,9	n.d.	3,37	-	11,5	0,9062	98	71	5,8	40	1,8
2	1,53	0,1	18,8	145	9,0	0,9158	105	105	8,1	n.d.	1,6
3	1,49	0,2	30,1	188	9,8	0,9145	102	106	6,4	35	4,4
4	1,40	0,4	60,8	169	9,0	0,9177	107	80	6,9	n.d.	3,4
5	2,11	0,4	32,1	73	10,7	0,9140	96	94	4,2	45	5,4
6	2,01	0,77	44,3	58	8,2	0,9210	110	111	4,9	40	1,4
7 vert.	1,46	0,4	16,8	40	9,2	0,9112	104	87	2,9	30	1,1
8 vert.	1,25	4,0	83,5	21	11,5	0,9055	100	74	2,3	40	3,8
9 vert.	1,40	2,82	113,9	40	13,1	0,9125	84/109	69	7,9	60	15,9
10	1,5	0,34	20,4	60	6,1	0,9225	115	127	3,7	n.d.	1,0
11	1,5	0,8	58,8	73	5,4	0,9276	118	138	4,3	n.d.	0,6
12	1,44	0,19	24,4	128	11,5*	0,9165	107	88	5,4	30	2,2
13	1,24	1,07	86,6	81	11,0	0,9195	108	115	6,9	n.d.	n.d.

n.d. = ei määritetty
* 1-hekseeni

Patenttivaatimukset

1. Eteenikopolymeeri, jossa ainakin yksi komonomeeri on valittu seuraavista:

(a) α-olefiinit, joilla on kaava $CH_2=CH-CH_2R$, jossa R on vety tai lineaarinen, haaroittunut tai syklinen alkyyliradikaali, jossa on 1 - 20 hiiliatomia,

(b) syklo-olefiinit, ja

(c) polyeenit,

joiden eteeniyksikköpitoisuus on 80 - 99 mol-%, α-olefiini-, syklo-olefiini- ja/tai polyeenikomonomeerista peräisin olevien yksiköiden pitoisuus on 1 - 20 mol-%, t u n n e t t u siitä, että:

(a) TREF (Temperature Rising Elution Fraktionation) -analyysissä eluoituu ainakin 90 paino-% kopolymeeriä vastaava määrä alle 50 °C lämpötilavälillä, ja

(b) $M_w/M_n > 3$, jossa M_w on painokeskimääräinen molekyylipaino ja M_n on lukukeskimääräinen molekyylipaino, molemmat GPC:llä määritettynä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen eteenikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sulaindeksisuhde F/E, jossa olosuhteet F sisältävät 21,6 kg:n kuorman kun taas olosuhteet E sisältävät 2,16 kg:n kuorman, on suurempi kuin 100.

3. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen eteenikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että tiheys on alle 0,94 g/cm3.

4. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen eteenikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen liukoisuus ksyleeniin on alle 10 paino-% 25 °C:ssa.

5. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen eteenikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että komonomeeri on 1-buteeni.

6. Eteenikopolymeeri, jossa on 1-buteenia ja 1-buteenista johdettujen yksiköiden pitoisuus 1 - 20 mol-%, t u n n e t t u siitä, että:

(a) 1-buteenin painoprosentti (%B) ^{13}C-NMR:llä määritettynä ja kopolymeerin tiheys (D) täyttävät seuraavan yhtälön:

$$\%B + 285\ D \leq 272$$

(b) $M_w/M_n > 3$, jossa M_w on painokeskimääräinen molekyylipaino ja M_n on lukukeksimääräinen molekyylipaino molemmat määritettynä GPC:llä.

7. Menetelmä eteenipolymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää eteenin polymerointireaktion katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu seuraavien komponenttien reaktiotuotteesta:

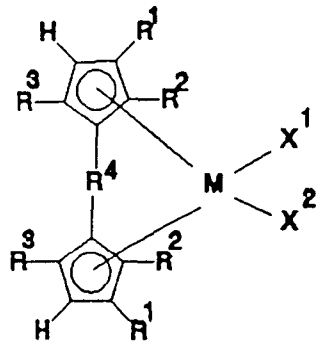
(A) stereojäykän metalloseeniyhdisteen raseemisten ja mesoisomeerien seos siirtymämetallista, joka kuuluu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin III; IV tai V tai lantanideihin, jossa kaksi syklopentadienyyliligandia on kiinnittynyt toisiinsa kemiallisella sillalla, ja

(B) ainakin yksi kokatalyytti, joka pystyy aktivoimaan metalloseeniyhdisteen sekä raseemisen että mesomuodon, valittu alumoksaaneista ja yhdisteistä, jotka pystyvät muodostamaan alkyylimetalloseenikationin.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenin polymerointireaktio suoritetaan komonomeerin läsnä ollessa, joka on valittu kaavan CH_2=CH-CH_2R mukaisista α-olefiineista, joissa R on 1 - 20-hiilinen lineaarinen, haaroittunut tai syklinen alkyyliradikaali, syklo-olefiineista ja/tai polyeeneistä.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalloseeniyhdisteen raseemista ja mesomuotoa on mukana painosuhteella 99:1 - 1:99 vastaavasti.

10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalloseeniyhdisteellä on kaava (I)

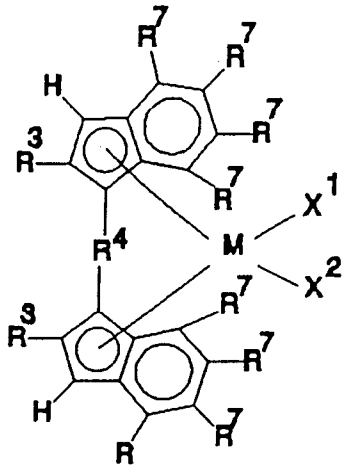


(I)

jossa M on metalli, joka on Ti, Zr tai Hf,
substituentit R^1 ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;
substituentit R^2 ja R^3 ovat vetyatomeja, C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;
jos substituentit R^2 ovat muuta kuin vetyä, voivat samassa syklopentadienyylissä olevat substituentit R^1 ja R^2 muodostaa renkaan, joka sisältää 5 - 20 hiiliatomia;
R^4 on kaksiarvoinen ryhmä, joka on valittu seuraavista: $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$, $(GeR^5_2)_n$, NR^5 tai PR^5, jossa substituentit R^5 voivat olla samoja tai erilaisia ja ne ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja jos R^4 on $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$ tai $(GeR^5_2)_n$, kaksi R^5-substituenttia samassa hiili-, pii- tai germaniumatomissa voi muodostaa renkaan, joka sisältää 3 - 8 atomia, n on kokonaisluku 1 - 4, edullisesti 1 tai 2; ja

substituentit X^1 ja X^2 ovat vety tai halogeeniatomeja, R^6, OR^6, SR^6, NR^6_2 tai PR^6_2, jossa substituentit R^6, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_{1-20}-alkyyliradikaaleja, C_{3-20}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-20}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-20}-aryyliradikaaleja, C_{7-20}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-20}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja;

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalloseeniyhdisteellä on kaava (II)

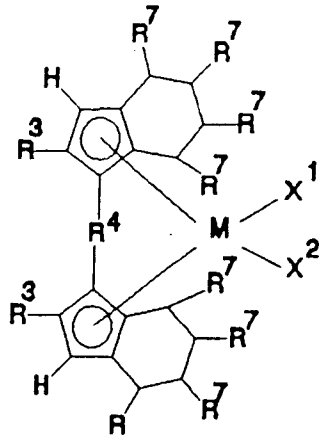


(II)

jossa M, R^3, R^4, X^1 ja X^2 on määritelty patenttivaatimuksessa 10 ja substituentit R^7 ovat vetyä, $C_{1-1}0$-alkyyliradikaaleja, C_{3-10}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-10}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-10}-aryyliradikaaleja, C_{7-10}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-10}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja ja lisäksi kaksi vierekkäistä R^7-substituenttia voivat muodostaa renkaan, jossa on 5 - 8 hiiliatomia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalloseeniyhdiste on eteeni-bis(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)zirkoniumdikloridi.

13. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalloseeniyhdisteellä on kaava (III):



(III)

jossa M, R^3, R^4, X^1 ja X^2 on määritelty patenttivaatimuksessa 10 ja substituentit R^7 ovat vetyä, C_{1-1}0-alkyyliradikaaleja, C_{3-10}-sykloalkyyliradikaaleja, C_{2-10}-alkenyyliradikaaleja, C_{6-10}-aryyliradikaaleja, C_{7-10}-alkyyliaryyliradikaaleja tai C_{7-10}-aryylialkyyliradikaaleja ja ne voivat sisältää Si- tai Ge-atomeja ja lisäksi kaksi vierekkäistä R^7-substituenttia voivat muodostaa renkaan, jossa on 5 - 8 hiiliatomia.

14. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinioksaani on metyylialumiinioksaani.

15. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on inertillä kantajalla.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantaja on huokoinen orgaaninen kantaja, joka on tehty funktionaaliseksi aktiivisia vetyatomeja omaavilla ryhmillä.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen kantaja on osittain silloitettu styreenipolymeeri.

Fig. 1

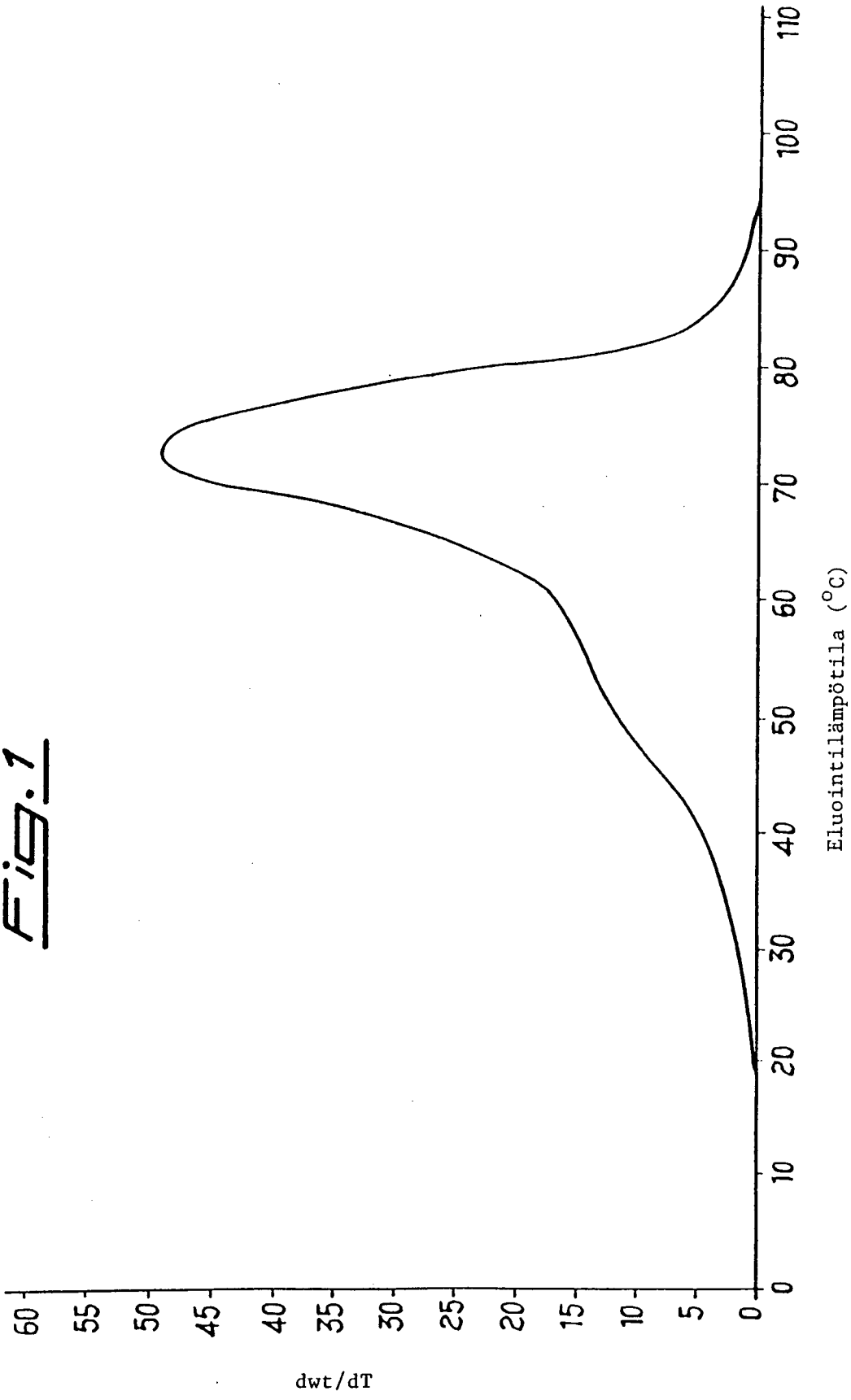

dwt/dT
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Eluointilämpötila (°C)

Fig. 2

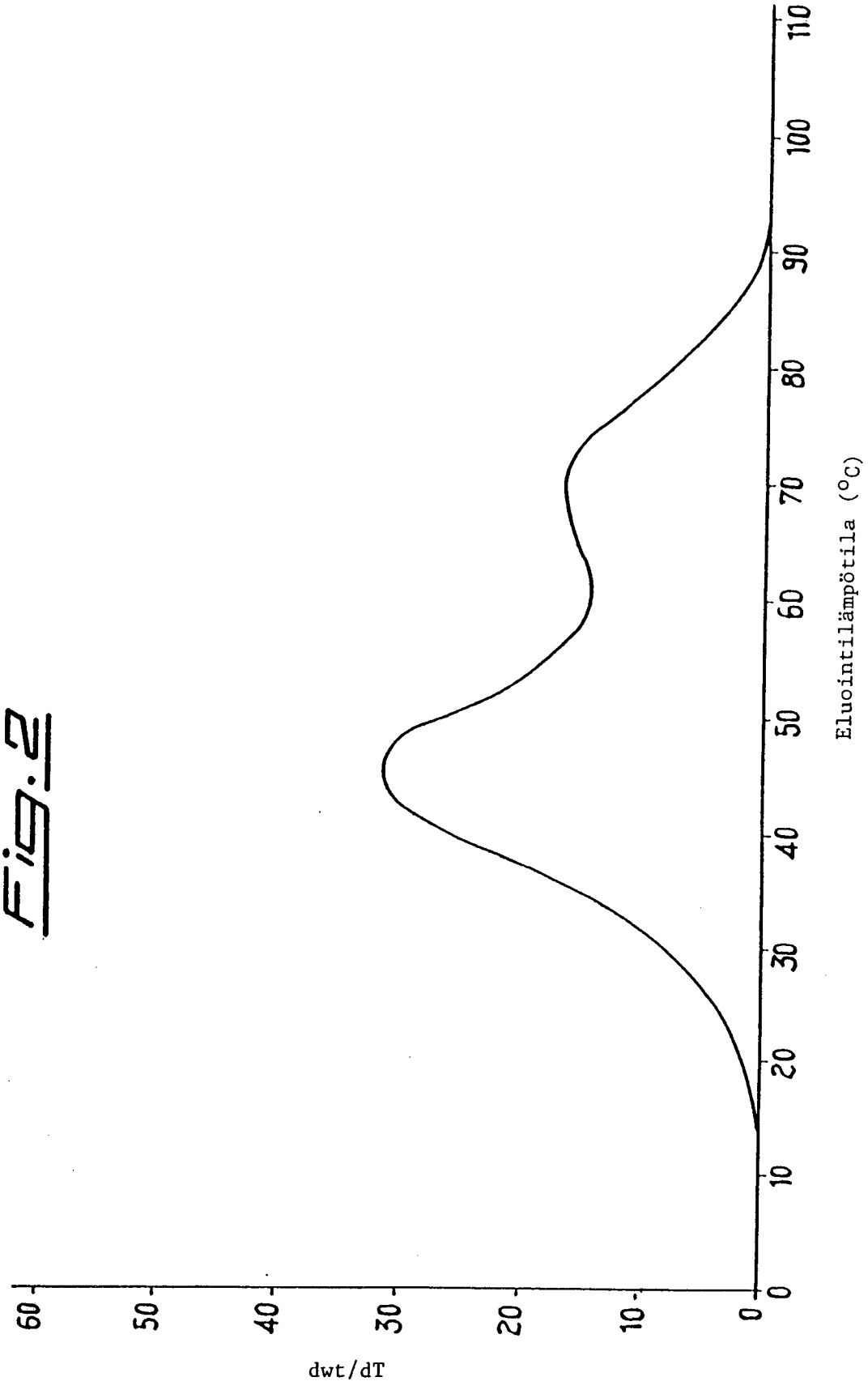
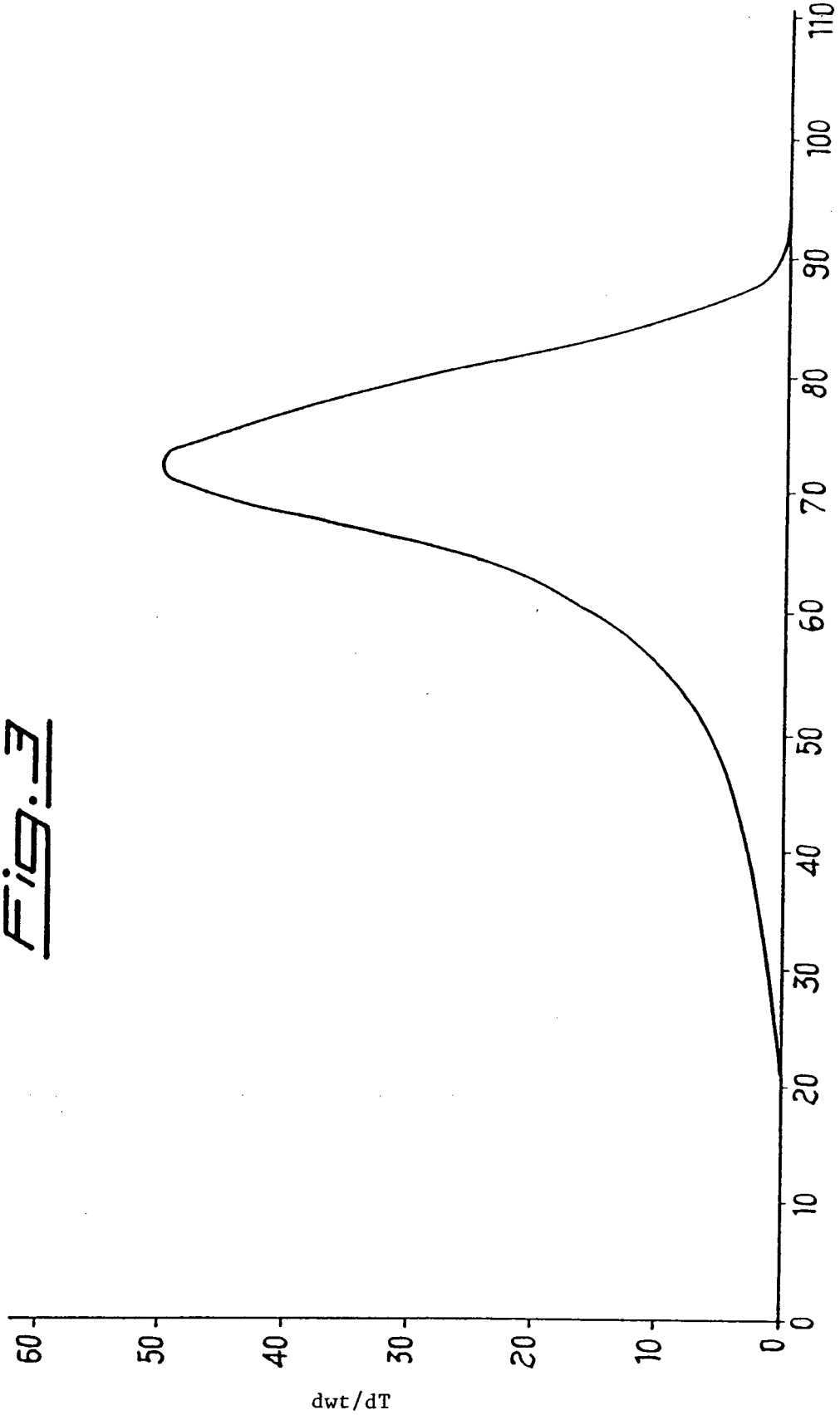

dwt/dT
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Eluointilämpötila (°C)

Fig. 3


dwt/dT
0
10
20
30
40
50
60
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Eluointilämpötila (°C)