(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 473 T2** 2006.11.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 495 059 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 473.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/10844**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 718 280.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/087178**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.04.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **23.10.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.01.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **24.05.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 210/02*** (2006.01)
C08F 212/00 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
372495 P **12.04.2002** **US**

(73) Patentinhaber:
Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:
ROSEN, K., Robert, Lafayette, CA 94549, US; KARJALA, Teresa, Lake Jackson, TX 77566, US; YALVAC, Selim, Pearland, Texas 77584, US; CHEUNG, W., Yunwa, Lake Jackson, TX 77566, US; GUEST, J., Martin, 77836 Rheinmunster, DE; KOLTHAMMER, W.S., Brian, Lake Jackson, TX 77566, US; UELIGGER, M., Steven, Angleton, TX 77515, US

(54) Bezeichnung: **COPOLYMERE MIT NIEDRIGEM MOLEKULARGEWICHT AUS ETHYLEN UND VINYLAROMATISCHEN MONOMEREN UND ANWENDUNGEN DAVON**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Herstellungsartikel, welcher ein Copolymer aus Ethylen und einem vinylaromatischen Monomer sowie verschiedene Anwendungen davon umfasst.

[0002] Kohlenwasserstoffwachse werden für eine Vielfalt von Anwendungen wie zum Beispiel Druckfarben, Verarbeitungshilfsmittel, Formentrennmittel, Kerzen, Poliermittel und insbesondere Beschichtungen und Haftmittel weitreichend verwendet. Insbesondere finden hochkristalline Wachse als Zusatzmittel für die Herstellung von abriebfesten Druckfarben, für das Mattieren von Farben und für die Herstellung emulgierbarer Wachse für Reinigungsmaterialien zunehmend Beachtung. Eine bedeutende Anwendung stellen Heißschmelzsysteme, insbesondere Heißschmelzbeschichtungen und Schmelzkleber dar. Im Allgemeinen werden Paraffinwachse oder mikrokristalline Wachse für solche Heißschmelzanwendungen verwendet, wobei jedoch Paraffinwachse und mikrokristalline Weichwachse beide verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Mikrokristalline Hartwachse weisen höhere Schmelzpunkte auf, sind jedoch verhältnismäßig teuer und weisen eine hohe Viskosität auf. In einigen Systemen führen sie auch zu Unverträglichkeitsproblemen.

[0003] Verschiedene Syntheseverfahren sind zur Herstellung von Wachsen verwendet worden. Das wohlbekannte Fischer-Tropsch-Verfahren stellt Produkte her, diese Materialien neigen jedoch dazu, einen „Schwanz" mit einem höheren Molekulargewicht als Paraffinwachse aufzuweisen, welcher ihre Eigenschaften beeinflusst. Wachse werden auch durch Abbau von Polyethylenen mit höherem Molekulargewicht hergestellt, um Wachse mit dem gewünschten Molekulargewicht zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit stellt die direkte Herstellung von Wachsen durch Polymerisation von Ethylen oder Propylen dar. Ataktische Polypropylenwachse neigen dazu, klebrig zu sein, was zu Handhabungsschwierigkeiten führt, so dass diese Wachse in einigen Systemen unverträglich sind. Polyethylenwachse neigten in der Vergangenheit dazu, über ein höheres Molekulargewicht und daher auch über eine höhere Viskosität zu verfügen, als für viele Anwendungen erforderlich ist.

[0004] Wie im Allgemeinen einem Fachmann der Olefinpolymerisation bekannt ist, ist das Einbringen von Styrol als Comonomer in ein Ethylen-α-Olefin-Copolymer während der Copolymerisation im Vergleich zu 1-Hexen oder 1-Octen im Allgemeinen verhältnismäßig schwieriger. Siehe zum Beispiel Carlini et al., Polymer 42 (2001) 5069–5078 ("The copolymerization of styrene with α-olefins by conventional Ziegler-Natta catalysts has been reported to occur with severe limitations."). Darüber hinaus sind bekannte Ethylen-Styrol-Copolymere auf Polymere gerichtet, wobei das Styrol in einer Position am Kettenende vorliegt (siehe zum Beispiel US-Patente 3,390,141 und 5,180,872 und Pellecchia et al., Macromolecules, 2000, 33, 2807–2814 und EP 0 526 943). Folglich besteht immer noch ein Bedarf zur Untersuchung von Syntheseverfahren für die Herstellung von Ethylen-Styrol-Copolymer und zur Identifizierung verschiedener Anwendungen für ein derartiges Copolymer.

[0005] Der oben erwähnte Bedarf wird durch einen oder mehrere der folgenden Aspekte der Erfindung erfüllt. in einem Aspekt betrifft die Erfindung einen Herstellungsartikel, welcher ein Copolymer aus Ethylen und vinylaromatischem Monomer mit einem Molekulargewicht von weniger als 15.000 umfasst. Das Copolymer ist durch ein Rückgrat charakterisiert, das eine erste und zweite terminale Endgruppe aufweist, wobei die erste terminale Endgruppe eine Methylgruppe ist und wobei die zweite terminale Endgruppe eine Vinylgruppe ist, wobei das Verhältnis der terminalen Methylgruppe zu der terminalen Vinylgruppe im Bereich von 0,8:1 bis 1:0,8 liegt. Gegebenenfalls weist das Rückgrat des Copolymers im Wesentlichen keine Vinylidengruppe auf. Der Herstellungsartikel umfasst Wachse, Schmiermittel, Zusatzmittel etc., ist jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Die Wachse können zur Formulierung von Farben und Beschichtungen, Druckfarben, Kohlepapier, Phototonern, Bau- und Konstruktionsmaterialien, Formentrennmitteln, Schmelzklebern, Kerzen verwendet werden. Die Wachse können auch bei der Holzverarbeitung, Metallverarbeitung, Pulvermetallurgie und Pulversinterung, Wachsmodellierung, Größenbestimmung, Pflanzenschutz usw. verwendet werden. In einigen Ausführungsformen umfasst das Copolymer eine funktionelle Gruppe, wie zum Beispiel eine Halogen-, Hydroxyl-, Anhydrid-, Amin-, Amid-, Carbonsäure-, Ester-, Ether- oder Nitrilgruppe.

[0006] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Funktionalisierung eines Polymers. Das Verfahren umfasst (a) Erhalten eines Copolymers aus Ethylen und vinylaromatischem Monomer mit einem Molekulargewicht von weniger als 15.000, wobei das Copolymer durch ein Rückgrat charakterisiert ist, das eine erste und zweite terminale Endgruppe aufweist, wobei die erste terminale Endgruppe eine Methylgruppe ist, und wobei die zweite terminale Endgruppe eine Vinylgruppe ist, wobei das Verhältnis der terminalen Methylgruppe zu der terminalen Vinylgruppe im Bereich von 0,8:1 bis 1:0,8 liegt; und (b) Bewirken der Funktionalisierung der Vinylgruppe zur Herstellung eines funktionalisierten Copolymers. Die Funktionalisierung umfasst Chlorierung, Epoxidierung, Oxidation, Carboxylierung, Sulfonierung und so weiter, ist jedoch nicht darauf eingeschränkt.

[0007] Zusätzliche Aspekte der Erfindung und die Vorteile der Erfindung werden mit der folgenden Beschreibung deutlich.

[0008] Ausführungsformen der Erfindung stellen ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers aus Ethylen und vinylaromatischem Monomer ("EVAM-Copolymer") sowie Anwendungen davon bereit. Beispiele geeigneter Anwendungen des EVAM-Copolymers mit niedrigem Molekulargewicht umfassen Wachse, Schmiermittel, Zusatzmittel etc., sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Die Wachse können zur Formulierung von Farben und Beschichtungen, Druckfarben, Kohlepapier, Phototonern, Bau- und Konstruktionsmaterialien, Formentrennmitteln, Schmelzklebern, Kerzen verwendet werden. Die Wachse können auch zur Holzverarbeitung, Metallverarbeitung, Pulvermetallurgie und -sinterung, Wachsmodellierung, Größenbestimmung, Pflanzenschutz usw. verwendet werden.

[0009] In der folgenden Beschreibung stellen alle hierin offenbarten Zahlen angenäherte Werte dar, unabhängig von der Tatsache, ob das Wort "etwa" oder "annähernd" in Verbindung damit verwendet wird. Sie können bis zu 1 Prozent, 2 Prozent, 5 Prozent oder manchmal 10 bis 20 Prozent variieren. Wann immer ein Zahlenbereich mit einer unteren Grenze, R_L, und einer oberen Grenze, R_U, offenbart ist, ist eine beliebige Zahl R, die in den Bereich fällt, spezifisch offenbart. Insbesondere sind die folgenden Zahlen R innerhalb des Bereichs spezifisch offenbart: $R = R_L + k\cdot(R_U - R_L)$, wobei k eine Variable ist, die von 1 Prozent bis 100 Prozent mit 1 Prozentschritten reicht, das heißt k ist 1 Prozent, 2 Prozent, 3 Prozent, 4 Prozent, 5 Prozent, ..., 50 Prozent, 51 Prozent, 52 Prozent, ..., 95 Prozent, 96 Prozent, 97 Prozent, 98 Prozent, 99 Prozent oder 100 Prozent. Darüber hinaus ist ein beliebiger, durch zwei Zahlen, R, definierter Zahlenbereich, der wie oben definiert ist, auch spezifisch offenbart.

[0010] Die Bezeichnung "Polymer", wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine makromolekulare Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren derselben oder einer unterschiedlichen Art hergestellt wurde. Ein Polymer bezieht sich auf Homopolymere, Copolymere, Terpolymere, Mischpolymere und so weiter. Die hierin verwendete Bezeichnung "Mischpolymer" bezieht sich auf Polymere, die durch die Polymerisation von mindestens zwei Arten von Monomeren oder Comonomeren hergestellt wurden. Sie umfasst Copolymere (welche sich üblicherweise auf Polymere beziehen, die aus zwei unterschiedlichen Monomeren oder Comonomeren hergestellt sind), Terpolymere (welche üblicherweise auf Polymere bezogen sind, die aus drei unterschiedlichen Arten von Monomeren oder Comonomeren hergestellt sind), und Tetrapolymere (welche sich üblicherweise auf Polymere beziehen, die aus vier verschiedenen Arten von Monomeren oder Comonomeren hergestellt werden) und dergleichen, sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Die Bezeichnung "Monomer" oder "Comonomer" bezieht sich auf eine beliebige Verbindung mit einem polymerisierbaren Rest, welcher zu einem Reaktor zur Herstellung eines Polymers hinzugefügt wird.

[0011] Die Bezeichnung "niedriges Molekulargewicht" bezieht sich auf ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von weniger als 15.000, bevorzugt weniger als 12.000 oder 10.000. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht sollte jedoch größer als etwa 300, bevorzugt größer als 400 sein. In einigen Ausführungsformen werden Polymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht hergestellt. Die Bezeichnung "äußerst niedriges Molekulargewicht" bezieht sich auf ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von weniger als etwa 3.000. Um als ein Copolymer oder Mischpolymer zu gelten, sollte es mindestens zwei Wiederholungseinheiten, bevorzugt drei, vier, fünf, sechs, sieben oder mehr umfassen. In einigen Ausführungsformen umfasst das Copolymer oder Mischpolymer mindestens zehn Wiederholungseinheiten. Die Molekulargewichtsverteilung (MWD), welche das Verhältnis von gewichtsgemitteltem Molekulargewicht, M_W, zu zahlengemitteltem Molekulargewicht, M_n, darstellt, liegt im Allgemeinen zwischen 1,1 und 6, bevorzugt zwischen 1,1 und 4, zwischen 1,1 und 3, oder zwischen 1,1 und 2,5. In einigen Ausführungsformen beträgt die MWD weniger als etwa 2. Darüber hinaus besitzen die hierin offenbarten Polymere im Allgemeinen eine Grenzviskosität (wie in Tetralin bei 135°C gemessen) von zwischen 0,025 und 0,8 dl/g, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,5 dl/g, am stärksten bevorzugt zwischen 0,075 und 0,4 dl/g.

[0012] Die Copolymere oder Mischpolymere mit niedrigem Molekulargewicht können verschiedenartige Eigenschaften aufweisen, welche im Folgenden beschrieben sind.

[0013] Wie hierin verwendet, ist es nicht beabsichtigt, dass der Ausdruck "durch die Formel charakterisiert" einschränkend ist und auf dieselbe Art und Weise verwendet wird, wie im Allgemeinen "umfassend" verwendet wird. Die Bezeichnung "unabhängig ausgewählt" wird hierin verwendet, um anzuzeigen, dass die R-Gruppen, zum Beispiel R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 gleich oder unterschiedlich sein können (zum Beispiel R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 können alle substituierte Alkyle sein oder R^1 und R^2 können ein substituiertes Alkyl sein und R^3 kann ein Aryl etc. sein). Die Verwendung der Einzahl umfasst die Verwendung der Mehrzahl und umgekehrt (zum Beispiel

umfasst ein Hexanlösungsmittel Hexane). Eine mit R bezeichnete Gruppe weist im Allgemeinen die Struktur auf, die im Fachbereich als zu R-Gruppen mit einer solchen Bezeichnung zugehörig angesehen wird. Die Bezeichnung "Verbindung" und "Komplex" werden in dieser Beschreibung im Allgemeinen austauschbar verwendet, ein Fachmann kann jedoch bestimmte Verbindungen als Komplexe und umgekehrt erkennen. Zum Zwecke der Veranschaulichung sind typische bestimmte Gruppen hierin definiert. Es ist beabsichtigt, dass diese Definitionen die dem Fachmann bekannten Definitionen ergänzen und veranschaulichen, jedoch nicht ausschließen. Wie ebenso hierin verwendet, ist es beabsichtigt, dass "Styrol" substituierte Ausführungsformen von Styrol, wie zum Beispiel para-t-Butylstyrol umfasst.

[0014] "Kohlenwasserstoffrest" bezieht sich auf einwertige Kohlenwasserstoffreste, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1–24 Kohlenstoffatome, am stärksten bevorzugt 1–12 Kohlenstoffatome enthalten, einschließlich verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Spezies, wie zum Beispiel Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen und dergleichen. "Substituierter Kohlenwasserstoffrest" bezieht sich auf Kohlenwasserstoff, der mit ein oder mehreren Substituentengruppen substituiert ist, und die Bezeichnungen "Heteroatom-enthaltender Kohlenwasserstoffrest" und "HeteroKohlenwasserstoffrest" bezieht sich auf Kohlenwasserstoff, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom mit einem Heteroatom ersetzt ist. Die Bezeichnung "Alkyl", wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten acyclischen Kohlenwasserstoffrest. Geeignete Alkylreste umfassen zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Propenyl (oder Allyl), Vinyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl (oder 2-Methylpropyl) etc. In bestimmten Ausführungsformen weisen Alkyle zwischen 1 und 200 Kohlenstoffatome, zwischen 1 und 50 Kohlenstoffatome oder zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome auf.

[0015] "Substituiertes Alkyl" bezieht sich auf ein Alkyl, wie gerade beschrieben, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an einen beliebigen Kohlenstoff des Alkyls gebunden sind, durch eine andere Gruppe wie zum Beispiel Halogen, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Halogen, Alkylhalogene (zum Beispiel CF_3), Hydroxy, Amino, Phosphid, Alkoxy, Amino, Thio, Nitro und Kombinationen davon ausgetauscht sind. Geeignete substituierte Alkyle umfassen zum Beispiel Benzyl, Trifluormethyl und dergleichen.

[0016] Die Bezeichnung "Heteroalkyl" bezieht sich auf ein wie oben beschriebenes Alkyl, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome eines beliebigen Kohlenstoffs des Alkyls durch ein Heteroatom ausgetauscht sind, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se und Ge. Dieselbe Aufzählung von Heteroatomen ist in der gesamten Beschreibung geeignet. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Heteroatom kann gesättigt oder ungesättigt sein. Daher liegt ein Alkyl, welches mit einem Heterocycloalkyl, einem substituierten Heterocycloalkyl, einem Heteroaryl, einem substituierten Heteroaryl, einem Alkoxy, einem Aryloxy, einem Boryl, einem Phosphin, einem Amino, einem Silyl, einem Thio oder einem Selen substituiert ist, innerhalb des Umfangs der Bezeichnung Heteroalkyl. Geeignete Heteroalkyle umfassen Cyano, Benzoyl, 2-Pyridyl, 2-Furyl und dergleichen.

[0017] Die Bezeichnung "Cycloalkyl" wird hierin verwendet, um einen gesättigten oder ungesättigten cyclischen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit einem einzelnen Ring oder mehrfach kondensierten Ringen zu bezeichnen. Geeignete Cycloalkylreste umfassen zum Beispiel Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctenyl, Bioycloocty etc. In geeigneten Ausführungsformen weisen Cycloalkyle zwischen 3 und 200 Kohlenstoffatome, zwischen 3 und 50 Kohlenstoffatome oder zwischen 3 und 20 Kohlenstoffatome auf.

[0018] "Substituiertes Cycloalkyl" bezieht sich auf ein einschließlich wie oben beschriebenes Cycloalkyl, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome eines beliebigen Kohlenstoffes des Cycloalkyls durch eine weitere Gruppe, wie zum Beispiel Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphin, Amino, Silyl, Thio, Selen und Kombinationen davon ausgetauscht ist. Geeignete substituierte Cycloalkylreste umfassen zum Beispiel 4-Dimethylaminocyclohexyl, 4,5-Dibromcyclohept-4-enyl und dergleichen.

[0019] Die Bezeichnung "Heterocycloalkyl" wird hierin zur Bezeichnung eines Cycloalkylrestes, wie beschrieben, verwendet, wobei jedoch ein oder mehrere oder alle Kohlenstoffatome des gesättigten oder ungesättigten cyclischen Restes durch ein Heteroatom wie zum Beispiel Stickstoff, einen Phosphorrest, Sauerstoff, Schwefel, Silicium, Germanium, Selen oder Bor ausgetauscht sind. Geeignete Heterocycloalkyle umfassen zum Beispiel Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranyl, Piperidinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolinyl und dergleichen.

[0020] "Substituiertes Heterocycloalkyl" bezieht sich auf ein einschließlich wie oben beschriebenes Heterocycloalkyl, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome eines beliebigen Atoms des Heterocycloalkyls durch eine weitere Gruppe wie zum Beispiel Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphin, Amino, Silyl, Thio, Selen und Kombinationen davon ausgetauscht ist. Geeignete substituierte Heterocycloalkylreste umfassen zum Beispiel N-Methylpiperazinyl, 3-Dimethylaminomorpholinyl und dergleichen.

[0021] Die Bezeichnung "Aryl" wird hierin zur Bezeichnung eines aromatischen Substituenten verwendet, welcher ein einzelner aromatischer Ring oder mehrfach aromatische Ringe sein können, welche aneinander kondensiert, kovalent verknüpft oder durch eine gemeinsame Gruppe, wie zum Beispiel einen Methylen- oder Ethylenrest verknüpft sind. Der (die) aromatische(n) Ring (e) kann (können) unter anderem Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Biphenyl umfassen. In bestimmten Ausführungsformen weisen Aryle zwischen 1 und 200 Kohlenstoffatome, zwischen 1 und 50 Kohlenstoffatome oder zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome auf.

[0022] "Substituiertes Aryl" bezieht sich auf ein wie oben beschriebenes Aryl, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome, welche an einen beliebigen Kohlenstoff gebunden sind, durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Halogen, Alkylhalogene (zum Beispiel CFs), Hydroxy, Amino, Phosphid, Alkoxy, Amino, Thio, Nitro und sowohl gesättigte als auch ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe, welche an die aromatischen Ring(e) kondensiert sind, kovalent verknüpft oder an eine gemeinsame Gruppe wie zum Beispiel einen Methylen- oder Ethylenrest geknüpft sind, ausgetauscht ist. Die gemeinsame Kopplungsgruppe kann auch ein Carbonyl sein wie in Benzophenon, oder Sauerstoff wie in Diphenylether oder Stickstoff wie in Diphenylamin.

[0023] Die Bezeichnung "Heteroaryl", wie hierin verwendet, bezieht sich auf aromatische Ringe, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome des (der) aromatischen Rings (Ringe) durch ein Heteroatom(e) wie zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff, Bor, Selen, Phosphorrest, Silicium, oder Schwefel ausgetauscht sind. Heteroaryl bezieht sich auf Strukturen, die ein einzelner aromatischer Ring, mehrfache aromatische Ring(e) oder eine oder mehrere aromatische Ringe sein können, die an einen oder mehrere nicht-aromatische Ring(e) gekoppelt sind. In Strukturen mit Mehrfachringen sind die Ringe aneinander kondensiert, kovalent verknüpft oder an eine gemeinsame Gruppe, wie zum Beispiel einen Methylen- oder Ethylenrest geknüpft. Die gemeinsame Kopplungsgruppe kann auch ein Carbonyl wie in Phenylpyridylketon sein. Wie hierin verwendet, sind Ringe wie zum Beispiel Thiophen, Pyridin, Isoxazol, Pyrazol, Pyrrol, Furan etc. oder Benzo-kondensierte Analoga dieser Ringe durch die Bezeichnung "Heteroaryl" definiert.

[0024] "Substituiertes Heteroaryl" bezieht sich auf ein einschließlich wie oben beschriebenes Heteroaryl, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an ein beliebiges Atom des Heteroarylrestes gebunden sind, durch eine andere Gruppe wie zum Beispiel Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphin, Amino, Silyl, Thio, Selen und Kombinationen davon ausgetauscht ist. Geeignete substituierte Heteroarylreste umfassen zum Beispiel 4-N,N-Dimethylaminopyridin.

[0025] Die Bezeichnung "Alkoxy" wird hierin zur Bezeichnung des -OZ^1-Restes verwendet, wobei Z^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Silylgruppen und Kombinationen davon, wie hierin beschrieben. Geeignete Alkoxyreste umfassen zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy, t-Butoxy etc. Eine damit in Beziehung stehende Bezeichnung ist "Aryloxy", wobei Z^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl und Kombinationen davon. Beispiele geeigneter Aryloxyreste umfassen Phenoxy, substituiertes Phenoxy, 2-Pyridinoxy, 8-Chinalinoxy und dergleichen.

[0026] Wie hierin verwendet, bezieht sich die Bezeichnung "Silyl" auf den -$SiZ^1Z^2Z^3$-Rest, wobei jedes von Z^1, Z^2 und Z^3 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterocyclischem Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon.

[0027] Wie hierin verwendet, bezieht sich die Bezeichnung "Boryl" auf die -BZ^1Z^2-Gruppe, wobei jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterocyclischem Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon.

[0028] Wie hierin verwendet, bezieht sich die Bezeichnung "Phosphin" auf die Gruppe -PZ^1Z^2, wobei jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertem oder unsubstituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterocyclischem Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, Silyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino und Kombinationen davon.

[0029] Wie hierin verwendet, bezieht sich die Bezeichnung "Phosphin" auf die Gruppe: $PZ^1Z^2Z^3$, wobei jedes von Z^1, Z^3 und Z^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertem oder unsubstituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterocyclischem Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, Silyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino und Kombinationen davon.

[0030] Die Bezeichnung "Amino" wird hierin zur Bezeichnung der Gruppe -NZ^1Z^2 verwendet, wobei jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Silyl und Kombinationen davon.

[0031] Die Bezeichnung "Amin" wird hierin zur Bezeichnung der Gruppe: $NZ^1Z^2Z^3$ verwendet, wobei jedes von Z^1, Z^2 und Z^3 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl (einschließlich Pyridine), substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Silyl und Kombinationen davon.

[0032] Die Bezeichnung "Thio" wird hierin zur Bezeichnung der Gruppe -SZ^1 verwendet, wobei Z^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Silyl und Kombinationen davon.

[0033] Die Bezeichnung "Selen" wird hierin zur Bezeichnung der Gruppe -SeZ^1 verwendet, wobei Z^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Silyl und Kombinationen davon.

[0034] Die Bezeichnung "Halogen" bezieht sich auf Cl, F, Br oder I, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, und "Halogenid" bezieht sich auf Cl, F, Br oder I, welche an ein Metall gebunden sind.

[0035] Die Bezeichnung "gesättigt" bezieht sich auf das Fehlen von Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Atomen einer als Rest vorkommenden Gruppe wie, zum Beispiel Ethyl, Cyclohexyl, Pyrrolidinyl und dergleichen.

[0036] Die Bezeichnung "ungesättigt" bezieht sich auf das Vorliegen von einem oder mehreren Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Atomen einer als Rest vorkommenden Gruppe, wie zum Beispiel Vinyl, Acetylid, Oxazolinyl, Cyclohexenyl, Acetyl und dergleichen.

[0037] Die Bezeichnung "im Wesentlichen statistisch" (in dem im Wesentlichen statistischen Mischpolymer, welches Polymereinheiten umfasst, die sich von einem oder mehreren α-Olefinmonomeren mit einem oder mehreren aromatischen Vinylmonomeren und/oder aliphatischen oder cycloaliphatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren ableiten), wie hierin verwendet, bedeutet, dass die Verteilung der Monomere des Mischpolymers durch das statistische Bernoulli-Modell oder durch ein statistisches Markovian-Modell erster oder zweiter Ordnung, wie von J. C. Randall in POLYMER SEQUENCE DETERMINATION. Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, S. 71–78 beschrieben, beschrieben werden kann. Bevorzugt enthalten die im Wesentlichen statistischen Mischpolymere nicht mehr als 15 Prozent der Gesamtmenge an vinylaromatischem Monomer in Blöcken von vinylaromatischem Monomer von mehr als 3 Einheiten. Stärker bevorzugt ist das Mischpolymer nicht durch einen hohen Grad an entweder Isotaktizität oder Syndiotaktizität charakterisiert. Dies bedeutet, dass die Peakflächen, die den Methylen- und Methinkohlenstoffen der Hauptkette entsprechen, und die entweder Meso-zweiwertige Sequenzen oder racemische zweiwertige Sequenzen darstellen, 75 Prozent der Gesamtpeakfläche der Methylen- und Methinkohlenstoffatome der Hauptkette in dem Kohlenstoff-^{13}NMR-Spektrum des im Wesentlichen statistischen Mischpolymers nicht übersteigen sollten.

Im Wesentlichen statistische Mischpolymere

[0038] In einigen Ausführungsformen sind die Copolymere oder Mischpolymere mit niedrigem Molekularge-

wicht im Wesentlichen statistische Olefin-Mischpolymere, welche umfassen:

(1) Erste Polymereinheiten, die sich ableiten von:

(i) mindestens einem vinylaromatischen Monomer oder

(ii) mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomer, oder

(iii) einer Kombination von mindestens einem aromatischen Vinylmonomer und mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomer, und

(2) zweiten Polymereinheiten, die sich von mindestens einem C_{2-20}-α-Olefin ableiten; und ggf.

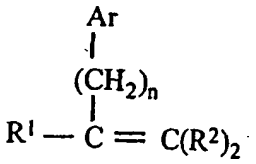
(3) dritten Polymereinheiten, die sich von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren, die sich von denjenigen von (1) und (2) unterscheiden, ableiten.

[0039] Die ersten Polymereinheiten können in dem Mischpolymer in einer beliebigen Menge vorliegen, wie zum Beispiel 0,5 Molprozent bis 99,5 Molprozent, 5 Molprozent bis 90 Molprozent; 10 Molprozent bis 75 Molprozent; 1 Molprozent bis 50 Molprozent; 10 Molprozent bis 45 Molprozent; oder 5 Molprozent bis 35 Molprozent. Bevorzugt liegen die ersten Polymereinheiten in einer Menge von 50 Molprozent oder weniger vor. Auf ähnliche Art und Weise kann die zweite Polymereinheit in dem Mischpolymer in den obigen Bereichen vorliegen. In einigen Ausführungsformen liegen die zweiten Polymereinheiten in einer Menge von 50 Molprozent oder höher vor. In anderen Ausführungsformen liegen die zweiten Polymereinheiten in einer Menge vor, die höher als die ersten Polymereinheiten ist. Die dritten Polymereinheiten sind optional und können bis zu 50 Molprozent, bevorzugt bis zu 40 Molprozent, bis zu 30 Molprozent, bis zu 20 Molprozent, bis zu 10 Molprozent oder bis zu 5 Molprozent vorliegen.

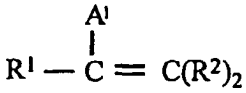
[0040] Geeignete α-Olefine umfassen zum Beispiel α-Olefine, die 2 bis 20, bevorzugt 2–12, stärker bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatome umfassen. Besonders geeignet sind Ethylen, Propylen, Buten-1,4-methyl-1-penten, Hexen-1 oder Octen-1 oder Ethylen in Kombination mit einem oder mehreren von Propylen, Buten-1,4-methyl-1-penten, Hexen-1 oder Octen-1. Diese α-Olefine enthalten keinen aromatischen Rest.

[0041] Andere(s) optionale(s) polymerisierbare(s) ethylenisch ungesättigte(s) Monomer(e) umfassen (umfasst) gespannte Ringolefine wie zum Beispiel Norbornen und C_{1-10}-Alkyl- oder C_{6-10}-Aryl-substituierte Norbornene mit einem beispielhaften Mischpolymer, welches Ethylen/Styrol/Norbornen ist.

[0042] Geeignete vinylaromatische Monomere, welche zur Herstellung der Mischpolymere eingesetzt werden können, umfassen zum Beispiel diejenigen, die durch die folgende Formel dargestellt sind:



wobei R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten bestehend aus Wasserstoff und Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl enthalten; wobei R^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten bestehend aus Wasserstoff und Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl enthalten; wobei die zwei R^2-Gruppen gleiche oder unterschiedliche Gruppen sein können. Ar ist eine Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 5 Substituenten substituiert ist, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C_{1-4}-Alkyl und C_{1-4}-Haloalkyl; und n einen Wert von 0 bis 4, bevorzugt von 0 bis 2, am stärksten bevorzugt 0 aufweist. Beispielhafte monovinylaromatische Monomere umfassen Styrol, Vinyltoluol, α-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Chlorstyrol, einschließlich alle Isomere dieser Verbindungen und dergleichen. Besonders geeignete Monomere umfassen Styrol und Niederalkyl- oder Halogen-substituierte Derivate davon. Bevorzugte Monomere umfassen Styrol, α-Methylstyrol, die Niederalkyl-(C_1-C_4)-oder Phenyl-Ring-substituierten Derivate von Styrol, wie zum Beispiel Ortho-, Meta- und Paramethylstyrol, die Ringhalogenierten Styrole, Para-Vinyltoluol oder Gemische davon und dergleichen. Ein stärker bevorzugtes aromatisches Monovinylmonomer ist Styrol. Die Bezeichnung "aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen" bedeutet additionspolymerisierbare Vinyl- oder Vinylidenmonomere gemäß der Formel:



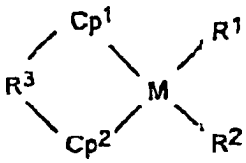
wobei A^1 ein sterisch gehinderter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Substituent von bis zu 20 Kohlenstoffen darstellt, R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten bestehend aus Wasserstoff und Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl enthalten; alternativ R^1 und A^1 zusammen ein Ring-

system bilden können. Jedes R^2 ist unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Resten, die aus Wasserstoff und Alkylresten bestehen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl enthalten; die zwei R^2-Gruppen können gleiche oder unterschiedliche Gruppen sein. Bevorzugte aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen sind Monomere, wobei eines der Kohlenstoffatome, die ethylenisch ungesättigt sind, tertiär oder quaternär substituiert ist. Beispiele solcher Substituenten umfassen cyclische aliphatische Gruppen wie zum Beispiel Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Cycloocetenyl, oder Alkyl- oder Arylring-substituierte Derivate davon, tert-Butyl, Norbornyl und dergleichen. Am stärksten bevorzugte aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen stellen die verschiedenen isomeren Vinylring-substituierten Derivate von Cyclohexen und substituierten Cyclohexenen, und 5-Ethyliden-2-norbornen dar. Besonders geeignet sind 1-, 3- und 4-Vinylcyclohexen.

[0043] Die im Wesentlichen statistischen Mischpolymere können wie in EP-A-0,416,815 von James C. Stevens et al. und US-Patent Nr. 5,703,187 von Francis J. Timmers beschrieben, hergestellt werden. Ein solches Herstellungsverfahren der im Wesentlichen statistischen Mischpolymere umfasst das Polymerisieren eines Gemisches von polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart von einem oder mehreren Metallocenkatalysatoren oder "constrained-geometry"-Katalysatoren (Katalysatoren mit eingeschränkter Geometrie) in Kombination mit verschiedenen Cokatalysatoren. Bevorzugte Betriebsbedingungen für solche Polymerisationsreaktionen stellen Drücke von Atmosphärendruck bis zu 3000 Atmosphären und Temperaturen von –30°C bis 200°C dar. Polymerisationen und die Entfernung von nicht-umgesetztem Monomer bei Temperaturen oberhalb der Autopolymerisationstemperatur der entsprechenden Monomere kann zur Bildung einiger Mengen an Homopolymer-Polymerisationsprodukten führen, die sich aus radikalischer Polymerisation ergeben. Zusätzliche Verfahren sind in US-Patent Nr. 6,344,515 offenbart.

[0044] Beispiele geeigneter Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung der im Wesentlichen statistischen Mischpolymere sind in EP-A-514,828; sowie US-Patenten: 5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,189,192; 5,321,106; 5,347,024; 5,350,723; 5,374,696; 5,399,635; 5,470,993; 5,703,187 und 5,721,185 offenbart.

[0045] Die im Wesentlichen statistischen α-Olefin/vinylaromatischen Mischpolymere können auch durch die in JP 07/278230 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wobei Verbindungen eingesetzt werden, die durch die allgemeine



gezeigt sind, wobei Cp^1 und Cp^2 jeweils unabhängig voneinander Cyclopentadienylgruppen, Indenylgruppen, Fluorenylgruppen oder Substituenten dieser Gruppen sind; R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, Kohlenwasserstoffgruppen mit Kohlenstoffzahlen von 1–12, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen sind; M ein Metall der IV. Gruppe, bevorzugt Zr oder Hf, am stärksten bevorzugt Zr ist; und R^3 eine Alkylengruppe oder eine Silandiylgruppe ist, die zum Vernetzen von Cp^1 und Cp^2 verwendet wird.

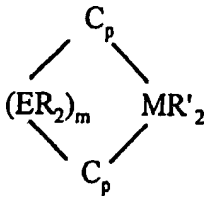
[0046] Die im Wesentlichen statistischen α-Olefin/vinylaromatischen Mischpolymere können auch durch die von John G. Bradfute et al. (W. R. Grace & Co.) in WO 95/32095; von R. B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) in WO 94/00500; und in Plastics Technology, S. 25 (September 1992) hergestellt werden.

[0047] Ebenso geeignet sind die im Wesentlichen statistischen Mischpolymere, welche mindestens eine α-Olefin/vinylaromatische/vinylaromatische/α-Olefin-Tetrade, die in WO 98/09999 von Francis J. Timmers et al. offenbart ist, umfassen. Diese Mischpolymere enthalten in ihren Kohlenstoff-13 NMR-Spektren zusätzliche Signale, wobei die Intensitäten größer sind als die dreifache Intensität des Peaks zum Peakhintergrundrauschen. Diese Signale erscheinen in dem chemischen Verschiebungsbereich von 43,70–44,25 ppm und 38,0–38,5 ppm. Insbesondere werden Hauptpeaks bei 44,1, 43,9 und 38,2 ppm beobachtet. Ein Protonentest-NMR-Experiment zeigt an, dass die Signale in der chemischen Verschiebungsregion 43,70 bis 44,25 ppm Methinkohlenstoffe darstellen und die Signale in dem Bereich 38,0–38,5 ppm Methylenkohlenstoffe darstellen.

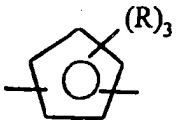
[0048] Es wird angenommen, dass diese neuen Signale auf Sequenzen zurückzuführen sind, die zwei vinylaromatische Monomerinsertionen mit Kopf-Schwanz-Ausrichtung umfassen, welchen mindestens eine α-Olefin-Insertion vorangeht und mindestens eine α-Olefin-Insertion folgt, zum Beispiel eine Ethylen/Styrol/Styrol/Ethylen-Tetrade, wobei die Styrolmonomer-Insertionen der Tetraden ausschließlich in einer 1,2

(Kopf-Schwanz-)Art auftreten. Es gehört zu dem Verständnis eines Fachmanns, dass die Ethylen/vinylaromatisches Monomer/vinylaromatisches Monomer/Ethylen-Tetrade bei derartigen Tetraden, die ein vinylaromatisches Monomer, welches sich von Styrol unterscheidet, sowie ein α-Olefin, welches sich von Ethylen unterscheidet, umfassen, zu ähnlichen Kohlenstoff-^{13} NMR-Peaks führen, jedoch mit leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

[0049] Diese Mischpolymere können durch Durchführen der Polymerisation bei Temperaturen von –30°C bis 250°C in Gegenwart solcher Katalysatoren hergestellt werden, wie denjenigen, die durch die Formel



dargestellt sind, wobei:
jedes C_P unabhängig bei jedem Auftreten eine substituierte Cyclopentadienylgruppe darstellt, die an M-π gebunden ist; E C oder Si ist; M ein Metall der IV. Gruppe, bevorzugt Zr oder Hf, am stärksten bevorzugt Zr ist; jeweils R unabhängig bei jedem Auftreten H, Kohlenwasserstoffrest, Silakohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffsilylrest ist, welche bis zu 30, bevorzugt 1 bis 20, stärker bevorzugt 1–10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome enthalten; jedes R' unabhängig bei jedem Auftreten H, Halogen, Kohlenwasserstoffrest, Kohlenwasserstoffoxy, Silakohlenwasserstoffrest, Kohlenwasserstoffsilylrest ist, welches bis zu 30, bevorzugt 1–20, stärker bevorzugt 1–10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome enthält, oder zwei R'-Gruppen zusammen ein C_1-C_{10}-Kohlenwasserstoff-substituiertes 1,3-Butadien sein können; m 1 oder 2 ist; und gegebenenfalls jedoch in Gegenwart eines aktivierenden Co-Katalysators. Insbesondere umfassen geeignete substituierte Cyclopentadienylgruppen diejenigen, die durch die Formel:



veranschaulicht sind, wobei jedes R unabhängig bei jedem Auftreten H, Kohlenwasserstoffrest, Silakohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffsilylrest ist, welches bis zu 30, bevorzugt 1–20, stärker bevorzugt 1–10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome enthält, oder zwei R-Gruppen zusammen ein divalentes Derivat einer solchen Gruppe bilden. Bevorzugt ist R unabhängig bei jedem Auftreten (einschließlich gegebenenfalls alle Isomere) Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Phenyl oder Silyl oder (gegebenenfalls) zwei solche R-Gruppen sind miteinander verknüpft, wobei ein kondensiertes Ringsystem gebildet wird, wie zum Beispiel Indenyl, Fluorenyl, Tetrahydroindenyl, Tetrahydrofluorenyl oder Octahydrofluorenyl.

[0050] Besonders bevorzugte Katalysatoren umfassen zum Beispiel racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl))zirconiumdichlorid, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl))zirconium-1,4-diphenyl-1,3-butadien, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl))zirconium-di-C1-4-alkyl, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl))zirconium-di-C1-4-alkoxid oder eine beliebige Kombination davon und dergleichen.

[0051] Ebenso ist die Verwendung der folgenden "constrainedgeometry"-Katalysatoren auf Grundlage von Titanium, [N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]titaniumdimethyl; (1-Indenyl)(tert-butylamido)dimethyl-silantitaniumdimethyl; ((3-tert-Butyl)(1,2,3,4,5-η)-1-indenyl)(tert-butylamido)dimethylsilantitaniumdimethyl; und ((3-Iso-propyl)(1,2,3,4,5-η)-1-indenyl)(tert-butylamido)dimethylsilantitaniumdimethyl, [1-(1,2,3,3a,11b-η)-1H-Cyclopenta[l]phenanthren-2-yl]-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)kN]dimethyl-titanium, [1-[(1,2,3,3a,12b-η)-2,8-Dihydrodibenz[e,h]azulen-2-yl]-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)kN]dimethyltitanium oder eine beliebige Kombination davon und dergleichen, möglich.

[0052] Beispiele zusätzlicher geeigneter Katalysatoren umfassen Dimethylmethylen-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid (andere Bezeichnung: Dimethylmethylen-bis(benz-e-indenyl)zirconiumdichlorid), Di-N-propylmethylen-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Di-i-propylmethylen-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Cyclohexyliden-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentyliden-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Diphenylmethylen-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(cyclopentadienyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-inde-

nyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-fluorenyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-phenyl-1-indenyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-naphthyl-1-indenyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(5,6-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(5,6-benz-1-indenyl)(1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(4,7-benz-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(6,7-benz-1-indenyl)(1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(4,5-naphto-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(.alpha.-acetonaphtho-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(3-cyclopenta(c)phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(3-cyclopenta(c)phenanthryl)(1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(1-cyclopenta(1)phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-cyclopenta(1)phenanthryl)(1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(4,5-benz-1-indenyl)zirconium-bis(dimethylamid) und Dimethylmethylen(1-indenyl)(4,5-benz-1-indenyl)zirconium-bis(dimethylamid), sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt.

[0053] Geeignete Katalysatoren umfassen auch Dimethylmethylen-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Di-n-propylmethylen-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Di-i-propylmethylen-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Cyclohexyliden-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Cyclopentyliden-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Diphenylinethylen-bis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4,5-benzo-1-indenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(5,6-benzo-1-indenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(6,7-benzo-1-indenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen (cyclopentadienyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-fluorenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-phenyl-1-indenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-naphthyl-1-indenyl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(3-cyclopenta[c]phenanthryl)(4,5-naphto-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(3-cyclopenta[c]phenanthryl(.alpha.-acenaphto-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen-bis(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Di-n-propylmethylenbis(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Di-i-propylmethyl-bis-(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Cyclohexyliden-bis(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Cyclopentyliden-bis(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Diphenylmethylen-bis(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Diphenylmethylen(4,5-benzo-1-indenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Diphenylmethylen(5,6-benzo-1-indenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Diphenylmethylen(6,7-benzo-1-indenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Methylmethylen(cyclopentadienyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-fluorenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-phenyl-1-indenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(4-naphthyl-1-indenyl)(1-cyclopenta[1]phenanthryl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-cyclopenta[1]phenanthryl)(4,5-naphtho-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-cyclopenta[1]phenanthryl)(.alpha.-acenaphtho-1-indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylmethylen(1-cyclopenta[1]phenanthryl)(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirconiumdichlorid und dergleichen, sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt.

[0054] Im Vorhergehenden wurden Zirconiumkomplexe beispielhaft veranschaulicht, entsprechende Titankomplexe und Hafniumkomplexe können jedoch ebenso zur Verwendung geeignet sein. Darüber hinaus können racemische Formen oder Gemische von racemischen Formen und Mesoformen ebenso eingesetzt werden. Bevorzugt werden racemische Formen oder pseudoracemische Formen eingesetzt. In einem solchen Fall können D-Isomere oder L-Isomere eingesetzt werden.

[0055] Weitere Herstellungsverfahren für die Mischpolymere, die in Ausführungsformen der Erfindung verwendet werden, sind in der Literatur beschrieben worden. Longo und Grassi (Makromol. Chem., Bd. 191, Seiten 2387 bis 2396 (1990) und D'Anniello et al. (Journal of Applied Polymer Science, Bd. 58, S. 1701–1706 [1995] berichteten die Verwendung eines katalytischen Systems auf Grundlage von Methylalumoxan (MAO) und Cyclopentadienyltitantrichlorid ($CpTiCl_3$) zur Herstellung eines Ethylen-Styrol-Copolymers. Xu und Lin (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem) Bd. 35, S. 686, 687 [1994] berichteten die Copolymerisation unter Verwendung eines $MgCl_2/TiCl_4/NdCl_3/Al(iBu)_3$-Katalysators, um statistische Copolymere von Styrol und Propylen zu ergeben. Lu et al (Journal of Applied Polymer Science, Bd. 53, S. 1453 bis 1460 [1994] haben die Copolymerisation von Ethylen und Styrol unter Verwendung eines $TiCl_4/NdCl_3/MgCl_2/Al(Et)_3$-Katalysators beschrieben. Sernetz und Mulhaupt, (Macromol. Chem. Phys., v. 197, S. 1071–1083, 1997) haben den Einfluss von Polymerisationsbedingungen auf die Copolymerisation von Styrol mit Ethylen unter Verwendung von Me_2Si (Me_4Cp)(N-tert-butyl)$TiCl_2$/Methylaluminoxan-Ziegler-Natta-Katalysatoren beschrieben. Copolymere von Ethylen und Styrol, die durch verbrückte Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, sind von Arai, Toshiaki und Suzuki (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem) Bd. 38, S. 349, 350 [1997] und in US-Patent Nr. 5,652,315, welches an Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. erteilt wurde, beschrieben worden. Die Herstellung von α-Olefin/vinylaromatischen Monomermischpolymeren wie zum Beispiel Propylen/Styrol und

Buten/Styrol sind in US-Patent Nr. 5,244,996, welches an Mitsui Petrochemical Industries Ltd erteilt wurde oder US-Patent Nr. 5,652,315, welches ebenso an Mitsui Petrochemical Industries Ltd erteilt wurde oder wie in DE 197 11 339 A1 von Denki KAGAKU Kogyo KK offenbart, beschrieben. Während der Herstellung des im Wesentlichen statistischen Mischpolymers kann eine Menge an ataktischem vinylaromatischem Homopolymer aufgrund der Homopolymerisation des vinylaromatischen Monomers bei erhöhten Temperaturen gebildet werden. Das Vorliegen von vinylaromatischem Homopolymer ist im Allgemeinen nicht nachteilig und kann toleriert werden. Das vinylaromatische Homopolymer kann von dem Mischpolymer, falls gewünscht, durch Extraktionsmethoden wie zum Beispiel selektive Ausfällung aus Lösung mit einem Nicht-Lösungsmittel für entweder das Mischpolymer oder das vinylaromatische Homopolymer, abgetrennt werden. Es ist bevorzugt, dass nicht mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischpolymere von ataktischem vinylaromatischem Homopolymer vorliegt.

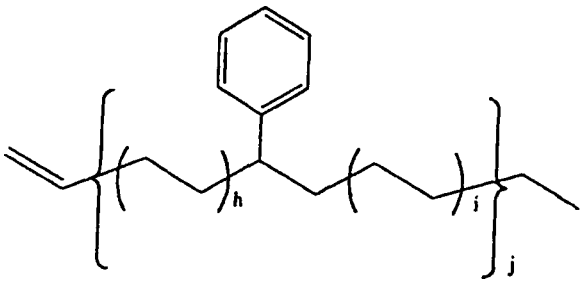
Mischpolymere mit Vinylendgruppen

[0056] In einigen Ausführungsformen sind die Copolymere oder Mischpolymere durch eine endständige Methylgruppe charakterisiert, die an einem Ende der Polymerkette angebracht ist, sowie durch eine endständige Vinylgruppe, die an dem anderen Ende der Polymerkette angebracht ist, wobei das Verhältnis von Methyl zu Vinyl mindestens 0,5, bevorzugt 0,8 bis 1,25 oder 0,9 bis 1,11 beträgt. Einige Copolymere oder Mischpolymere weisen im Wesentlichen keine Vinylidenendgruppe oder Vinylidenstruktur in der Polymerkette auf. Solche Copolymere oder Mischpolymere können durch die in der gegenwärtig eingereichten US-Patentanmeldung mit dem Titel "Ethylene-Styrene Copolymers and Phenol-Triazole Type Complexes, Catalysts, and Processes for Polymerizing," mit den folgenden Erfindern: Oliver Brummer, Gary M. Diamond, Christopher Goh, Anne M. La-Pointe, Margaret Leclere, James Longmire und James A. W. Shoemaker, US-Anmeldung Seriennr. 10/121,300, eingereicht am 12. April 2002, offenbarten Verfahren hergestellt werden.

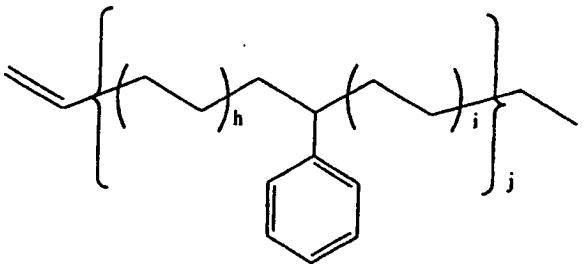
[0057] In einigen Ausführungsformen werden Ethylen-Styrol-Copolymere mit niedrigem Molekulargewicht gemäß den in der gegenwärtig eingereichten Patentanmeldung offenbarten Verfahren hergestellt, auf die oben Bezug genommen wird. Die Ethylen-Styrol-Copolymere weisen ein relativ niedriges Molekulargewicht (weniger als 10.000 und insbesondere weniger als 5.000, weniger als 3.000 oder weniger als 1.000) zusammen mit einer verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichtsverteilung (weniger als 2,5 und insbesondere weniger als 2,0) sowie eine endständige Gruppe auf, die durch NMR-Analyse der endständigen Gruppen bestimmt wurde, welche ein Verhältnis von Methyl zu Vinyl im Bereich von 0,8:1 bis 1:0,8 und stärker bevorzugt 0,9:1 bis 1:0,9 zeigt. Die Molekulargewichte können gewichtsgemittelte oder zahlengemittelte Molekulargewichte sein. Die Analyse der endständigen Gruppe wird unter Verwendung von protonenkernmagnetischen Resonanz(NMR)-Methoden durchgeführt, welche einem Fachmann relativ bekannt sind. Der wissenschaftliche Fehler in diesem Verfahren beträgt angesichts der Eignung, die Fläche unter den Peaks, die auf verhältnismäßig kleine Peaks bezogen ist, welche mit den Vinyl- und Methylwasserstoffatomen korrelieren, im Vergleich zu den weitaus größeren Peaks, welche mit den Wasserstoffatomen des Rückgrats des Polymers korrelieren, zu integrieren sowie angesichts der engen Nachbarschaft der Verschiebungen der großen Methylen- und kleinen Methylpeaks in dem NMR-Spektrum 10–20 Prozent. Wie ein Fachmann erkennt, könnten die Peaks mit einer NMR-Ausrüstung mit höherer Leistung genauer integriert werden. Die Abschlussanalyse wurde in der in den Beispielen hierin erörterten Art und Weise durchgeführt. Das Molekulargewicht und die Polydispersität werden unter Verwendung von Größenausschlusschromatographie gemäß den dem Fachmann bekannten Verfahren bestimmt, wie zum Beispiel auf lineare Polystyrolnormen bezogen. Siehe US-Patente 6,294,388, 6,260,407, 6,175,409, 6,296,771 und 6,265,226.

[0058] Die Copolymere zeigen auch, dass das (die) Styrolmonomer(e), welches in die Kette eingebracht wurde, nicht genau an einem der Enden des Polymers liegt, sondern statistisch entlang des Polymerrückgrats verteilt ist.

[0059] In dieser Hinsicht können die Polymere, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung hergestellt werden, durch eine der allgemeinen Formeln I oder II charakterisiert werden:



I

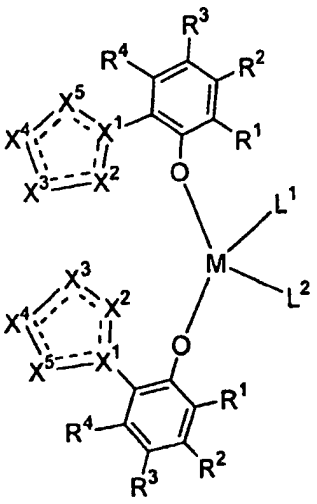


II

wobei h, i und j jeweils eine Zahl von größer als oder gleich 1 sind.

[0060] Unter den Polymerisationsbedingungen, die für einige Ausführungsformen gewählt sind, beträgt der Polymerisationsgrad, welcher der Formel ((h + i + 1)·j) + 2 entspricht, in einer Massenprobe zwischen 5 und 100, bezogen auf Protonen-NMR-Analyse, stärker bevorzugt zwischen 5 und 50 und noch stärker bevorzugt zwischen 5 und 25. Darüber hinaus beträgt die Anzahl von Styrolmonomeren (j) in einer Massenprobe zwischen 1 und 10, stärker bevorzugt zwischen 1 und 5 und noch stärker bevorzugt zwischen 1 und 3. In alternativen Ausführungsformen liegt die Anzahl an Styrolmonomeren (j) in einer Massenprobe zwischen 2 und 10 und stärker bevorzugt zwischen 2 und 5. Die Untersuchung zur Bestimmung dieser Zahlen wird üblicherweise durch Protonen-NMR durchgeführt, andere Methoden, die einem Fachmann bekannt sind, können jedoch auch eingesetzt werden.

[0061] Die Ethylen-Styrol-Copolymere mit niedrigem Molekulargewicht, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurden, können sich wesentlich von jeglichen zuvor berichteten Ethylen-Styrol-Copolymeren oder Co-Oligomeren unterscheiden. Die Produkte weisen im Durchschnitt ein oder mehrere Styroleinheiten auf, die pro Kette eingebracht sind, so dass die eingebrachte Styroleinheit entlang der Kettenlänge im Wesentlichen statistisch verteilt ist, so dass die übliche Kette eine Methyl(-CH_3)-Gruppe an einem Ende und eine Vinyl(-CH=CH_2)-Gruppe am anderen Ende aufweist. Daher sind die Produkte lineare α-Olefine mit Phenylsubstituenten, welche entlang der Kettenlänge im Wesentlichen statistisch positioniert sind. Geeignete Metallliganden-Komplexe, welche als Katalysatoren für die Herstellung der oben erörterten Styrol-Ethylen-Copolymere geeignet sind, sind diejenigen, die im Allgemeinen zwei Phenol-heterocyclische oder Phenol-Triazolliganden, welche keine Abgangs-(oder zusätzliche) Gruppen darstellen, aufweisen, die am Metallzentrum angebracht sind. Anders ausgedrückt, ist ein Verhältnis von Ligand zu Metall von 2:1 vorgesehen (obwohl ein derartiges Verhältnis nicht genau sein kann). Solche Metallkomplexe können durch die folgende allgemeine Formel charakterisiert sein:



(III)

wobei X^1 und X^2 N, und X^3, X^4 und X^5 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N und CR^{15}, wobei R^{15} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Silyl, Boryl, Phosphin, Amino, Thio, Selen und Kombination davon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein und nicht mehr als zwei von X^3, X^4 und X^5 N sind; gegebenenfalls X^3 und X^4 zur Bildung eines kondensierten Ringsystems mit bis zu 50 Atomen verknüpft werden können, wobei Wasserstoffatome nicht gezählt werden.

[0062] Im Aligemeinen sind R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heteroalkyl, substituiertem Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Halo, Silyl, Boryl, Phosphin, Amino, Thio, Selen, Nitro und Kombinationen davon, mit der Ausnahme, dass R^1 nicht Wasserstoff sein kann, und gegebenenfalls zwei oder mehr von R^1, R^2, R^3 und R^4 (zum Beispiel R^1 und R^2, oder R^2 und R^3, oder R^3 und R^4) zur Bildung eines kondensierten Ringsystems mit bis zu 50 Atomen verknüpft werden können, wobei Wasserstoffatome nicht gezählt werden. In der obigen Formel sind jedoch R^2 und R^4 beide Wasserstoff oder, wie beschrieben, in einem kondensierten Ringsystem verknüpft; M ist Zirconium, Titanium oder Hafnium; und
L^1 und L^2 sind unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hailogenid, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heteroalkyl, substituiertem Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroary, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxy, Thio, Boryl, Silyl, Amino, Hydrido, Allyl, Selen, Phosphin, Carboxylaten und Kombination davon.

[0063] Es versteht sich, dass die Zahlen für h, i und j (wie oben beschrieben) von den ausgewählten Polymerisationsbedingungen einschließlich der Menge an Ethylen, der Menge an Styrol, der Temperatur, des Drucks, der Katalysatorkonzentration und -struktur (einschließlich dem (den) Aktivierungsmittel(n) oder der aktivierenden Einheit), abhängen. Daher können sowohl die Katalysatorligandenstruktur als auch die Auswahl des Metalls die Leistungsfähigkeit des Ethylen-Styrol-Copolymerisationskatalysators und die Produkteigenschaften beeinflussen. Unter den speziellen Polymerisationsbedingungen, die in den Beispielen hierin dargelegt sind, sind einige allgemeine Tendenzen umfasst: (i) ein Aryl-(zum Beispiel Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-)Substituent in Ortho-Position des Phenols (R^1) führt im Allgemeinen zu einem stärkeren Einbau von Styrol in das Copolymerprodukt im Vergleich zu einem tert-Butyl-Substituenten in Ortho-Position, (ii) Zirconiumzusammensetzungen und -komplexe weisen eine bestimmte höhere Aktivität, einen höheren Einbau von Styrol und Produkte mit einem niedrigeren Molekulargewicht auf als analoge Hafniumzusammensetzungen und -komplexe, (iii) Halogen-, insbesondere Chlorsubstitution am aromatischen Ring führt zu erhöhter Aktivität an diesen Positionen im Vergleich zu H, (iv) Methoxy(-OMe)-Substitution in Paraposition des Phenols (R^3) führt zu einem Produkt mit höherem Molekulargewicht im Vergleich zu einer tert-Butyl-Substitution an dieser Position, (v) ein Aryl-(z.B. Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-)Substituent in Orthoposition des Phenols (R^1) führt zu einer längeren Lebensdauer des Katalysators bei hoher Temperatur im Vergleich zu einem tert-Butyl-Substituenten in Orthoposition, wobei Ligandenwirkungen, Metallwirkungen und Aktivierungsmittelwirkungen vorliegen. Während diese Tendenzen für die spezifischen, hierin eingesetzten Polymerisationsbedingungen nachgewiesen wurden, können einige oder alle dieser Tendenzen unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen modifiziert werden.

Polymerisationssysteme

[0064] Polymerisation kann gemäß der Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-Methodik ausgeführt werden, wobei Temperaturen von –100°C bis 300°C und Drücke von atmosphärischem Druck bis 3000 Atmosphären umfasst sind. Suspensions-, Lösungs-, Aufschlämmungs-, Gasphasen- oder Hochdruckpolymerisationsverfahren können mit den hierin beschriebenen Katalysatoren und Verbindungen eingesetzt werden. Solche Verfahren können in diskontinuierlicher, semidiskontinuierlicher oder kontinuierlicher Art und Weise betrieben werden. Beispiele solcher Verfahren sind im Fachbereich bekannt. Es kann ein Träger für den Katalysator eingesetzt werden, welcher anorganisch (wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Magnesiumchlorid oder Silica) oder organisch (wie zum Beispiel ein Polymer oder ein vernetztes Polymer) sein kann. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren mit Trägern sind im Fachbereich bekannt. Aufschlämmung, Suspension, Lösung und Hochdruckverfahren, wie sie im Fachbereich bekannt sind, können ebenso mit erfindungsgemäßen trägergestützten Katalysatoren verwendet werden.

[0065] Wie hierin angegeben ist ein Lösungsverfahren für bestimmte Vorteile spezifiziert, wobei das Lösungsverfahren bei einer Temperatur oberhalb 90°C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb 100°C, weiterhin stärker bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb 110°C und noch stärker bevorzugt bei einer Temperatur

oberhalb 130°C betrieben wird. Geeignete Lösungsmittel zur Polymerisation sind nicht abgestimmte, inerte Flüssigkeiten. Beispiele umfassen geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Isobutan, Butan, Pentan, Isopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, Octan, Isopar-E® und Gemische davon; zylische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Gemische davon; perhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel perfluorierte C_{4-10}-Alkane, Chlorbenzol und aromatische und Alkyl-substituierte aromatische Verbindungen wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Mesitylen und Xylol. Geeignete Lösungsmittel umfassen auch flüssige Olefine, welche als Monomere oder Comonomere wirken können, einschließlich Ethylen, Propylen, 1-Buten, Butadien, Cyclopenten, 1-Hexen, 1-Penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1,4-Hexadien, 1-Octen, 1-Decen, Isobutylen, Styrol, Divinylbenzol, Alkylbenzol und Vinyltoluol (einschließlich alle Isomere allein oder im Gemisch). Gemische der vorhergehenden Lösungsmittel sind ebenso geeignet. Weitere Zusatzmittel, die in einer Polymerisationsreaktion geeignet sind, können eingesetzt werden, wie zum Beispiel Radikalfänger, Beschleuniger etc.

[0066] In einigen Ausführungsformen wird das Molekulargewicht der Copolymere oder Mischpolymere durch die Menge an Wasserstoff, welche in dem Polymerisationsreaktor vorliegt, kontrolliert. Daher wird eine überschüssige Menge an Wasserstoff verwendet, wenn Polymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht gewünscht sind, insbesondere für die hierin beschriebenen im Wesentlichen statistischen Mischpolymere. In anderen Ausführungsformen sind bestimmte Katalysatoren so ausgewählt, dass nur Polymere mit niedrigem Molekulargewicht hergestellt werden, ohne dass die Verwendung von Wasserstoff als Reglersubstanz des Molekulargewichts erforderlich ist. Dies ist der Fall bei Mischpolymeren mit endständigen Vinylgruppen.

ANWENDUNGEN

[0067] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht weisen viele geeignete Anwendungen auf und können zur Herstellung einer Vielzahl an Herstellungsartikeln verwendet werden. Der Herstellungsartikel umfasst Wachse, Schmiermittel, Zusatzmittel etc., ist jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Die Wachse können zur Formulierung von Farben und Beschichtungen, Druckfarben, Kohlepapier, Phototonern, Bau- und Konstruktionsmaterialien, Formentrennmitteln, Schmelzklebern, Kerzen verwendet werden. Die Wachse können ebenso zur Holzverarbeitung, Metallverarbeitung, Pulvermetallurgie und -sinterung, Wachsmodellierung, Größenbestimmung, Pflanzenschutz usw. verwendet werden. Aufgrund des Vorliegens von Vinylendgruppen können die Polymere mit niedrigem Molekulargewicht durch Umsetzen der Polymere mit einem Reagenz funktionalisiert werden, welches mit der Vinylgruppe reagieren kann. Auf diese Weise werden verschiedene funktionalisierte Polymere mit niedrigem Molekulargewicht erhalten.

Wachse

[0068] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können als Wachs oder als eine Mischung von Wachsen verwendet werden. Die Wachse oder Mischungen davon werden zur Formulierung von Schmelzklebern, Kunststoffzusatzstoffen, wässrigen Dispersionen, Verarbeitungshilfsmitteln, Schmiermitteln, Druckfarben, Tonern etc. verwendet. Verfahren und Bestandteile zur Herstellung solcher Produkte sind zum Beispiel in den folgenden US-Patenten Nr.: 6,143,846; 5,928,825; 5,530,054; 6,242,148; 6,207,748; 5,998,547; 6,262,153; 5,037,874; 5,482,987; 6,133,490; und 6,080,902; in den folgenden PCT-Anmeldungen: WO 01/44387; WO 01/72855; WO 01/64776; WO 01/56721; WO 01/64799; WO 01/64800; in den folgenden EP-Patenten oder Patentanmeldungen: EP 890619; EP 916700; und EP 0050313; EP 1081195; in den folgenden Deutschen Patenten oder Patentanmeldungen: DE 10063422; DE 10063423; DE 10063424; und DE 10063421; in der folgenden japanischen Patentanmeldung Nr. 11228911 A2; und in den folgenden chinesischen Patenten oder Patentanmeldungen: CN 1270187; und CN 1270189 offenbart. Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können, wie in den oben genannten Patenten oder Patentanmeldungen mit oder ohne Modifizierungen als Wachs verwendet werden.

[0069] Zusätzliche Wachsanwendungen sind in den US-Patenten mit den folgenden Nr. offenbart: 6,060,550 mit dem Titel "Polyethylene wax as processing aid for hot-melt adhesive compositions"; "6,028,183 mit dem Titel "Phase change ink formulation using urethane isocyanate-derived resins, a polyethylene wax and toughening agent;" 5,994,453 mit dem Titel "Phase change ink formulation containing a combination of a urethane resin, a mixed urethane/urea resin, a mono-amide and a polyethylene wax;" 5,037,874 mit dem Titel "Hot melt system comprising a polyethylene wax with CO incorporated in the wax;" 6,331,590 mit dem Titel "Polypropylene wax"; 6,316,650 mit dem Titel "Wax preparation comprising partial esters of polyols and montan wax acid and Ca soaps of montan wax acid"; 6,303,665 mit dem Titel "Spray-resistant aqueous foam, its production and use;" 6,262,153 mit dem Titel "Colored wax articles;" 6,251,553 mit dem Titel "Use of mixed-crystal pigments of the quinacridone series in electrophotographic toners and developers, powder coatings and inkjet inks;"

6,117,922 mit dem Titel "Solid, storage-stable antistat mixtures and process for their preparation"; 6,117,606 mit dem Titel "Use of pigment yellow 155 in electrophotographic toners and developers, powder coatings and inkjet inks;" 6,110,238 mit dem Titel "Process for improving the cold-flow properties of fuel oils;" 6,107,530 mit dem Titel "Use of polyolefin waxes in solvent pastes;" 6,080,902 mit dem Titel "Method of using polyolefin waxes;" 6,005,042 mit dem Titel "Aqueous polymer dispersions as binders for elastic, nonblocking and scratch-resistant coatings;" 5,998,547 mit dem Titel "Polypropylene waxes modified so as to be polar;" 5,840,416 mit dem Titel "Lining material, method for coating a material for producing a lining, and apparatus;" 5,783,618 mit dem Titel "Aqueous wax and silicone dispersions, their production and use;" 5,494,593 mit dem Titel "Amphoteric surfactants-containing wax compositions, their production and their use;" 4,357,185 mit dem Titel "Process for coating crystalline explosives with polyethylene wax." Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können wie in den oben genannten Patenten gelehrt, mit oder ohne Modifizierungen als Wachs verwendet werden. Zum Beispiel können die Wachse, die aus den Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht hergestellt wurden, in Textilanwendungen in einer Art und Weise verwendet werden, wie in den folgenden US-Patenten offenbart ist: 4,675,022 mit dem Titel "Aqueous wax dispersions useful as textile finishing agents;" 4,329,390 mit dem Titel "Cationic surfactant-containing aqueous wax dispersions, and their use as textile finishing agents;" und 4,165,603 mit dem Titel "Apparatus for waxing yarn using solid wax on a textile machine." Solche Wachse können auch zur Bildung von Wachsdispersionen wie denjenigen, die in den folgenden US-Patenten offenbart sind, verwendet werden: 6,075,090 mit dem Titel "Method of preparing an non-aqueous composite wax particle dispersion;" 6,066,316 mit dem Titel "Fine dispersion composition of wax, hair cosmetic preparation and glazing agent;" 5,798,136 mit dem Titel "Simultaneous coatings of wax dispersion containing lubricant layer and transparent magnetic recording layer for photographic element;" 5,637,147 mit dem Titel "Calendar for producing a sheet having wax-containing dispersion thereon." Solche Wachse können in der in den oben genannten Patenten offenbarten Art und Weise verwendet werden. Einige Beispiele für Anwendungen sind hierin wie folgt beschrieben.

1) Schmelzkleber

[0070] Zum Beispiel können die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht als Wachskomponente in einem Schmelzkleber verwendet werden. Im Allgemeinen umfassen Schmelzkleber drei Komponenten: Ein Polymer, einen Klebrigmacher und ein Wachs. Jede Komponente kann eine Mischung aus zwei oder mehr Komponenten umfassen, das heißt, die Polymerkomponente kann eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Polymeren umfassen. Das Polymer verleiht der Haftbindung Kohäsionsfestigkeit. Der Klebrigmacher verleiht dem Haftmittel Klebrigkeit, welche dazu dient, die zu bindenden Gegenstände zu befestigen, während sich das Haftmittel verfestigt, und der Klebrigmacher vermindert die Viskosität des Systems, wodurch das Haftmittel leichter auf den Träger aufzutragen ist. Der Klebrigmacher kann weiterhin zur Kontrolle der Glasübergangstemperatur der Formulierung verwendet werden. Das Wachs kontrolliert die Öffnungs-/Schließzeiten (open/close times) und vermindert die Viskosität des Systems. Schmelzkleber können weiterhin üblicherweise Öl als ein Füllmittel umfassen und/oder die Viskosität des Systems vermindern.

[0071] Schmelzkleber auf Grundlage von bisher verwendeten Polymeren umfassen Ethylenvinylacetat-Copolymere (EVA), ataktisches Polypropylen (APP), amorphe Polyolefine, Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) und homogene lineare Ethylen/α-Olefin-Copolymere. Schmelzkleber des Standes der Technik setzten üblicherweise zur Verminderung der Viskosität des Systems große Mengen an Klebrigmacher bis hin zu Mengen ein, welche deren einfaches Auftragen auf den Träger ermöglichten, zum Beispiel bis hin zu Viskositäten von weniger als etwa 5000 Centipoise.

[0072] Druckempfindliche Haftmittel sind Materialien, welche trocken und dauerhaft bei Raumtemperatur zum Zeitpunkt des Auftragens klebrig sind, und welche fest an einer Vielfalt von verschiedenen Oberflächen unter Anwendung von leichtem Druck, wie zum Beispiel Pressen mit einem Finger, haften. Trotz ihrer Trockenklebrigkeit können druckempfindliche Haftmittel von glatten Oberflächen entfernt werden, ohne dabei wesentliche Rückstände zurückzulassen. Druckempfindliche Haftmittel sind in täglichen Anwendungen weit verbreitet, wie zum Beispiel für Abdeckbänder, durchsichtige Büro-Klebebänder, Aufkleber, Abziehbilder, Binden, dekorative und Schutzfolien (wie zum Beispiel Abdeckbögen für Ablagen und Schubladen), Streifen zum Anbringen von Binden/Inkontinenzhilfsmitteln, Kontrollfolien für Sonnenstrahlung und das Verbinden von Dichtungen für Fahrzeugfenster.

[0073] In der Vergangenheit beruhten druckempfindliche Haftmittel auf Naturgummi und Holzharzen, welche ein Lösungsmittel als Träger verwendeten. Artikel, welche solche Haftmittel tragen, wurden durch Auftragen einer Haftmittellösung auf einen geeigneten Träger und Entfernen des Lösungsmittels durch ein Verfahren zum Entfernen der flüchtigen Bestandteile hergestellt. In Reaktion auf den Kostenanstieg bei Lösungsmitteln und

auf behördliche Einschränkungen im Hinblick auf Emissionen sind Haftmittel auf Grundlage von Wasser und Schmelzkleber in fester Form (HMA's) entwickelt worden.

[0074] In der Vergangenheit beruhten Haftmittel auf einer von vier Polymerarten: Elastomere (wie zum Beispiel Naturgummi, Styrol-Isopren-Styrol-Block-Copolymere, Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymere sowie statistische Styrol-Butadien-Copolymere); Acrylharzderivate (wie zum Beispiel Mischpolymere von Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, und Methylmethacrylat); Kohlenwasserstoffe (wie zum Beispiel ataktisches Polypropylen, amorphes Polypropylen, Poly-1-Buten und Polyethylen mit niedriger Dichte); und Ethylenvinylacetat. Erst in letzter Zeit sind Schmelzkleber auf Grundlage von homogenen linearen und im Wesentlichen linearen Ethylenpolymeren offenbart und beansprucht worden.

[0075] Elastomere auf Grundlage von Dien können in Haftmitteln auf Grundlage von Lösungsmittel, Wasser und in Schmelzklebern verwendet werden.

[0076] Haftmittelsysteme auf Grundlage derartiger Elastomere sind jedoch insofern nachteilig, dass die ungesättigten Stellen in dem Block-Copolymer-Rückgrat den Schmelzkleber gegenüber Zersetzung durch die Einwirkung von Sauerstoff und Ultraviolettlicht empfindlich machen. Acrylsysteme sind den Elastomersystemen auf Grundlage von Dien im Hinblick auf Klebrigkeits-, Haft- und Kriechfestigkeit, welche für Anwendungen von druckempfindlichen Haftmitteln bevorzugt sind, überlegen, indem sie stabil gegenüber Sauerstoff und Ultraviolettlicht sind. Darüber hinaus sind solche Systeme üblicherweise nur in Systemen auf Grundlage von Lösungsmittel und Wasser erhältlich, was sie aus den oben dargelegten Gründen darüber hinaus nachteilig macht.

[0077] Systeme auf Grundlage von Kohlenwasserstoff wurden zumindest teilweise zur Bereitstellung von verbesserter Stabilität gegenüber Sauerstoff und Ultraviolettlicht im Vergleich zu Elastomersystemen auf Grundlage von Dien sowie zur verbesserten Eignung zur Verwendung in Schmelzklebersystemen entwickelt. Systeme auf Grundlage von Kohlenwasserstoff, welche ataktisches Polypropylen, Mischpolymere von Propylen mit α-Olefinen höherer Ordnung oder Poly-α-Olefinen umfassen, weisen ein ungünstiges Gleichgewicht der Eigenschaften auf. Insbesondere weist Poly-1-buten nach dem Auftragen auf den Träger eine Neigung zur langsamen Kristallisation auf, was zu einem starken Verlust an Klebrigkeit führt. Bei Hinzugabe von Öl zur Erhöhung der Klebrigkeit neigt das Öl dazu, aus dem Haftmittel in die tragende Schicht oder den Träger auszuwandern. Ataktisches Polypropylen und Poly-α-Olefine leiden unter niedriger Zugfestigkeit, was zu niedriger Kohäsionsfestigkeit unter Ablösen und zum Zurückbleiben eines Rückstands auf der Trägeroberfläche nach dem Ablösen führt. Systeme auf Grundlage von Kohlenwasserstoffen sind üblicherweise aufgrund der eingeschränkten Fähigkeit des Polyethylens mit niedriger Dichte, die Formulierungsbestandteile, die zur Herstellung eines Schmelzklebers mit geeigneten mechanischen Eigenschaften erforderlich sind, zu akzeptieren, üblicherweise nicht bevorzugt.

[0078] Systeme auf Grundlage von Ethylenvinylacetat weisen den Nachteil auf, dass das Elastizitätsvermögen zwar zunimmt, je höhere Vinylacetatmengen ausgewählt werden, die Verträglichkeit mit den Formulierungsbestandteilen jedoch abnimmt.

[0079] Schmelzkleber auf Grundlage von homogenen linearen Ethylen/alpha-Olefin-Copolymeren sind in US-Pat. Nr. 5,530,054 offenbart.

[0080] In einigen Ausführungsformen können die hierin offenbarten Ethylenpolymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht als Streck- oder Modifizierungszusammensetzung eingesetzt werden. Die eingesetzten Polymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht sind entweder Ethylenhomopolymere oder Mischpolymere von Ethylen und einem Comonomer, welche aus der Gruppe bestehend aus C_3-C_{20}-alpha-Olefinen, Styrol, Alkyl-substituiertem Styrol, Tetrafluorethylen, Vinylbenzocyclobutan, nicht-konjugierten Dienen und Cycloalkenen ausgewählt sind.

[0081] Das Polymer mit äußerst niedrigem Molekulargewicht kann ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von weniger als 8200, bevorzugt weniger als 6000 und stärker bevorzugt weniger als 5000 aufweisen. Ein solches Polymer mit äußerst niedrigem Molekulargewicht kann üblicherweise ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von mindestens 800, bevorzugt mindestens 1300 aufweisen.

[0082] Polymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht können im Gegensatz zu Paraffinwachsen und kristallinen Ethylenhomopolymer- oder Mischpolymerwachsen ein M_w/M_n von 1,5 bis 2,5, bevorzugt von 1,8 bis 2,2 aufweisen.

[0083] Ethylenpolymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht führen im Allgemeinen zu einer niedrigen Viskosität des Polymers und der Formulierung, sind jedoch durch Kristallisationstemperaturspitzen charakterisiert, welche größer sind als die Kristallisationstemperaturspitzen der entsprechenden Materialien derselben Dichte mit höherem Molekulargewicht. Bei Haftmittelanwendungen wandelt sich die Zunahme an Kristallisationstemperaturspitzen in eine erhöhte Wärmefestigkeit, zum Beispiel eine verbesserte Kriechfestigkeit bei druckempfindlichen Haftmitteln, sowie eine verbesserte "shear adhesion failure temperature" (SAFT) bei Schmelzklebern um.

[0084] Wenn das Ethylenpolymer mit äußerst niedrigem Molekulargewicht ein Mischpolymer von Ethylen und mindestens einem vinylidenaromatischen Comonomer oder einem gehinderten aliphatischen Vinylidencomonomer ist, kann es als Klebrigmacher (wie oben beschrieben) eingesetzt werden. Darüber hinaus steigt die Kristallinität des Mischpolymers gleichermaßen mit dem prozentualen Molgehalt von Ethylen an. Folglich können Mischpolymere mit äußerst niedrigem Molekulargewicht als Wachse zur Kontrolle der COffnungs- und Schließzeiten (open and close times) des Haftmittelsystems geeignet sein.

[0085] In anderen Ausführungsformen kann ein herkömmliches Wachs als eine Streck- oder Modifizierungszusammensetzung verwendet werden. Modifizierung des Haftmittels mit einem Paraffinwachs oder einem kristallinen Polyethylenwachs neigten dazu, die Hochtemperaturfestigkeit, wie zum Beispiel Kriechfestigkeit und SAFT, zu verbessern und die Öffnungs- und Schließzeiten (open and close times) von Klebstoffen, die im Wesentlichen statistische Mischpolymere mit einem hohen Styrolgehalt umfassen, zu vermindern.

2) Toner

[0086] Polyethylen- und Polypropylenwachse, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurden, können zur Herstellung von Tonern zur Verwendung in bilderzeugenden Vorrichtungen gemäß der Offenbarung der US-Patente Nr. 6,242,148 und Nr. 6,194,114 verwendet werden. Zum Beispiel verwendet das Entwicklungsmittel gemäß den Ausführungsformen der Erfindung ein Binderharz mit einem Glasübergangspunkt zwischen 50 und 65°C und einem Schmelzindex von 150°C zwischen 1 und 10 (g/10 Min.). Die Verwendung eines Binderharzes, welches diese Bereiche von Harzeigenschaften aufweist, ermöglicht, dass der Toner während eines Befestigungsschrittes effizient auf einem Papier befestigt wird. Ein derartiges Harz hat auch die Wirkung, die Verfestigung des Toners während der Lagerung in einer warmen und feuchten Umgebung zu verhindern.

[0087] Ein geeignetes Harzmaterial umfasst ein Copolymer aus einem Styrol und dessen Substitutionsprodukt oder ein Harz auf Grundlage von Acryl. Das Copolymer aus einem Styrol und dessen Substitutionsprodukt umfasst zum Beispiel ein Polystyrolhomopolymer, ein Styrolharz mit Wasserstoffaddition, Styrol-Isobutylen-Copolymer, ein Styrol-Butadien-Copolymer, ein Drei-Komponenten-Copolymer aus Acrylnitril-Butadien-Styrol, ein Drei-Komponenten-Copolymer aus Acrylnitril-Styrol-Acrylester, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer, ein Drei-Komponenten-Copolymer aus Acrylnitril-Acrylgummi-Styrol, ein Drei-Komponenten-Copolymer aus Acrylnitril-EVA-Styrol, ein Styrol-p-Chlorstyrol-Copolymer, ein Styrol-Propylen-Copolymer, einen Styrol-Butadien-Gummi oder ein Styrol-Maleinsäureanhydrid.

[0088] Darüber hinaus umfasst das Harz auf Grundlage von Acryl zum Beispiel ein Polyacrylat, ein Polymethylmethacrylat, ein Polyethylmethacrylat, ein Poly-n-Butylmethacrylat, ein Polyglycidylmethacrylat, polykondensiertes Fluoracrylat, ein Styrol-Methacrylat-Copolymer, ein Styrol-Butylmethacrylat-Copolymer oder ein Styrol-Acrylethyl-Copolymer. Andere geeignete Binderharze umfassen ein Polyvinylchlorid, ein Polyvinylacetat, ein Polyethylen, ein Polypropylen, einen Polyester, ein Polyurethan, ein Polyamid, ein Expoxyharz, ein Phenolharz, ein Harnstoffharz, ein Polyvinylbutyral, ein Polyacrylharz, ein Kolophonium, ein modifiziertes Kolophonium, ein Terpenharz, ein aliphatisches oder alicyclisches Kohlenwasserstoffharz, ein aromatisches Erdölharz, ein chloriertes Paraffin und ein Paraffinwachs, welche in einer einheitlichen oder gemischten Form verwendet werden.

[0089] Ein geeignetes Chargen-Kontrollmittel umfasst einen Legierungsazofarbstoff, zum Beispiel, "Bali First Black 3804", "Pontron S-31 ", "Pontron S-32", "Pontron S-32", "Pontron S-34", "Pontron S-36" (hergestellt von Orient Chemical Co., Ltd.), "Aizen Spiron Black TRH", "T-95", "T-77" (hergestellt von Hodogaya Chemical Co., Ltd.), einen Metallkomplex eines Alkylderivats von Salicylat, zum Beispiel, "Pontron E-82", "Pontron E-84", "Pontron E-85" (hergestellt von Orient Chemical Co., Ltd.), und metallfreies "TN-105" (hergestellt von Hodogaya Co., Ltd.). Ein geeignetes Färbemittel umfasst einen Ruß oder ein organisches oder anorganisches Pigment oder einen organischen oder anorganischen Farbstoff. Der Ruß umfasst zum Beispiel einen Thermalruß, einen Acetylenruß, einen Kanalruß, einen Ofenruß, einen Flammruß oder einen Küchenruß, ist jedoch nicht auf diese

eingeschränkt.

[0090] Polypropylen und Polyethylen werden als Trennmittel verwendet. Das Polypropylenwachs weist einen Schmelzpunkt zwischen 135 und 160°C auf und wird in 3 bis 6 Gewichtsprozent hinzugefügt. Das Polyethylenwachs kann bei einer Temperatur zwischen 90 und 180°C hinzugefügt werden und in 1 bis 3 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung vorliegen.

[0091] Ein Zusatzmittel, dass zu dem Toner gemäß den Ausführungsformen der Erfindung hinzugefügt werden kann, umfasst Silicakörner, Metalloxidkörner und Reinigungshilfsmittel. Die Silicakörner umfassen ein Siliciumdioxid, ein Aluminiumsilicat, ein Natriumsilicat, ein Zinksilicat und ein Magnesiumsilicat.

[0092] Die Metalloxidkörner umfassen ein Zinkoxid, ein Titanoxid, ein Aluminiumoxid, ein Zirconiumoxid, ein Strontiumtitanat und ein Bariumtitanat. Die Reinigungshilfsmittel umfassen Harzpulver wie zum Beispiel ein Polymethylmethacrylat, ein Polyvinylidenfluorid und ein Polytetrafluorethylen. Diese externen Zusatzmittel können einer Oberflächenbehandlung wie zum Beispiel einer Hydrophobizitätsbehandlung unterzogen werden.

[0093] Ein Verfahren zur Herstellung des Toners gemäß den Ausführungsformen der Erfindung ist unten beschrieben. Zunächst werden das Binderharz, das Färbemittel, die Wachse, das Chargen-Kontrollmittel und andere Komponenten, wie erforderlich, unter Verwendung einer Kugelmühle, eines V-Mischers, einer Nauta-Mischvorrichtung oder einer Henshel-Mischvorrichtung dispergiert. Anschließend wird das erhaltene Gemisch geschmolzen und unter Wärme unter Verwendung eines Druckkneters, einer Walze, eines Schneckenextruders oder einer Banbury-Mischvorrichtung geschmolzen und geknetet. Anschließend wird das geknetete Gemisch unter Verwendung einer Hammermühle, eines Grobwalzwerkes oder einer Strahlenmühle vorzerkleinert. Weiterhin wird das vorzerkleinerte Gemisch unter Verwendung der Strahlenmühle pulverisiert, und das sich ergebende Gemisch wird anschließend mittels Luftabscheidung oder dergleichen in gewünschte Partikelgrößen klassifiziert. Schließlich wird ein vorher festgelegtes Zusatzmittel zu dem Gemisch hinzugefügt und damit unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeits-Wirbelmischers vermischt, um einen gewünschten Toner zu erhalten. Dieser Hochgeschwindigkeits-Wirbelmischer umfasst zum Beispiel eine Henshel-Mischvorrichtung, eine Super-Mischvorrichtung und eine Feingang-Mischvorrichtung.

3) Wachsausschmelzverfahren

[0094] Die Wachszusammensetzung gemäß den Ausführungsformen der Erfindung kann in Wachsausschmelzverfahren, auch als Präzisionsguss bekannt, verwendet werden. Wachsausschmelzverfahren umfasst das Einführen von geschmolzenem Metall in Formen aus feuerfesten Materialien, wie zum Beispiel Keramik. Aufschlämmungen, die feuerfestes Material und andere Materialien, wie zum Beispiel Bindemittel, Dispergierhilfsmittel etc. enthalten, werden gebildet. Eine aus einer Wachszusammensetzung gebildete Probe wird in eine erste Aufschlämmung eingetaucht, welche feuerfestes Material auf der Oberfläche der Probe abscheidet. Stuckmaterial wird auf das feuerfeste Material aufgetragen. Die erste derartige Schicht, die auf die Probe aufgetragen wird, wird als Oberschicht bezeichnet und steht mit dem Metall während des Gießverfahrens in Verbindung. Mehrfache zusätzliche Schichten werden anschließend zur Bildung der Form auf die Probe aufgebracht. Die Probe wird aus dem Inneren der Form durch Erwärmen des Form-/Probenverbundstoffes entfernt. Das Entfernen der Probe bildet in der Form einen inneren Hohlraum, der die Gestalt des gewünschten Artikels aufweist. Geschmolzenes Metall wird in den Hohlraum gegossen und zum Verfestigen stehen gelassen. Die Form wird anschließend um den Artikel herum entfernt.

[0095] In herkömmlichen Gießverfahren verwendete Probenwachszusammensetzungen umfassen üblichennreise wesentliche Mengen an Füllmaterialien, wie zum Beispiel mindestens 30 Prozent Füllmittel. Beispiele herkömmlicher Füllmittel umfassen Harnstoff und Wasser. Füllmittel werden zu den Wachszusammensetzungen aus einer Vielzahl von Gründen hinzugefügt, einschließlich zum Vermindern der Menge an verwendetem Wachs sowie zum Verändern bestimmter physikalischer Eigenschaften der Wachszusammensetzung, wie zum Beispiel Schrumpfung.

[0096] Probenwachs und -wachsfüllmittel werden üblicherweise vor dem Metallgießen teilweise oder vollständig aus der Form entfernt. Wachs und Wachsfüllmittel werden üblicherweise zunächst durch Autoklavieren des Form-/Probenverbundstoffes und anschließend durch Heizen unter sauerstoffreicher Umgebung zur Entfernung jeglicher verbleibender Rückstände aus der Form entfernt. Bestimmte bekannte Füllmittel, wie zum Beispiel Acrylate, können nur unter Schwierigkeiten vollständig verbrannt werden. Zusätzliche Information betreffend Wachsausschmelzverfahren ist in den folgenden US-Patenten offenbart: 5,651,932 mit dem Titel "Method

for investment wax casting of golf club heads;" 5,518,537 mit dem Titel "Filler and wax composition for investment casting;" 5,372,177 mit dem Titel "Method and apparatus for removing wax from casting mold;" 5,006,583 mit dem Titel "Filler and wax composition for investment casting;" 4,978,452 mit dem Titel "Method for producing wax impregnated filters for investment casting applications;" 4,934,921 mit dem Titel "Investment casting wax injection machine;" 4,144,075 mit dem Titel "Wax composition for investment casting and casting method". Die hierin offenbarte Wachszusammensetzung kann auf eine Art und Weise verwendet werden, wie sie in den oben genannten Patenten gelehrt wurde.

[0097] Zusätzlich zu Wachsausschmelzverfahren kann die Wachszusammensetzung gemäß den Ausführungsformen der Erfindung als ein Bindemittel für Metall- und Keramikpulver zum Pulverspritzgießen verwendet werden. Solche Verfahren sind in den folgenden US-Patenten offenbart: 6,051,184 mit dem Titel "Metal powder injection moldable composition, and injection molding and sintering method using such composition;" 5,950,063 mit dem Titel "Method of powder injection molding;" 5,427,734 mit dem Titel "Process for preparing R-Fe-B type sintered magnets employing the injection molding method;" 5,421,853 mit dem Titel "High performance binder/molder compounds for making precision metal part by powder injection molding;" 5,417,756 mit dem Titel "Process and molding compound for producing inorganic sintered products by injection molding;" 5,095,048 "Method of manufacturing a composition for use in injection molding powder metallurgy;" 5,080,714 mit dem Titel "Compound for an injection molding".

Schmiermittel oder Ölzusatzmittel

[0098] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können auch zur Herstellung von Schmiermitteln verwendet werden oder als Ölzusatzmittel verwendet werden. Sowohl Copolymere als auch Terpolymere können verwendet werden. Ein Beispiel eines Copolymers ist Ethylen-Styrol-Copolymer oder Mischpolymer; ein Beispiel eines Terpolymers ist Ethylen-Propylen-Styrol-Terpolymer. Die hierin offenbarten Polymere können zum Austausch einer oder mehrerer Komponenten der in den folgenden US-Patenten offenbarten Schmiermittel- oder Ölzusammensetzungen verwendet werden: 6,310,164 mit dem Titel "Unsaturated copolymers, process for preparing the same, and compositions containing the same;" 6,110,880 mit dem Titel "Polyolefin block copolymer viscosity modifier;" 6,100,224 mit dem Titel "Copolymers of ethylene alpha-olefin macromers and dicarboxylic monomers and derivates thereof, useful as additives in lubricating oils and in fuels;" 6,084,046 mit dem Titel "Copolymer and copolymer composition;" 6,030,930 mit dem Titel "Polymers derived from ethylene and 1-butene for use in the preparation of lubricant disperant additives;" 6,017,859 mit dem Titel "Polymers derived from olefins useful as lubricant and fuel oil additives, processes for preparation of such polymers and additives and use thereof;" 5,912,212 mit dem Titel "Lubricant oil composition;" 5,811,379 mit dem Titel "Polymers derived from olefins useful as lubricant and fuel oil additives, processes for preparation of such polymers and additives and use thereof (PT-1267);" 5,759,967 mit dem Titel "Ethylene alphaolefin/diene Mischpolymer-substituted carboxylic acid dispersant additives;" 5,747,596 mit dem Titel "Gel-free alpha-olefin dispersant additives useful in oleaginous compositions;" 5,717,039 mit dem Titel "Functionalization of polymers based on Koch chemistry and derivatives thereof;" 5,663,129 mit dem Titel "Gel-free ethylene Mischpolymer dispersant additives useful in oleaginous compositions;" 5,658,865 mit dem Titel "Oxidation-inhibitive lubricating oil composition;" 5,366,647 mit dem Titel "Derivatized ethylene alpha-olefin polymer useful as multifunctional viscosity index improver additive for oleaginous composition (PT-796);" 5,294,234 mit dem Titel "Fuel compositions of novel ethylene alpha-olefin polymers substituted amine dispersant additives;" 5,277,833 mit dem Titel "Ethylene alpha-olefin polymer substituted mono- and dicarboxylic acid lubricant dispersant additives;" 5,275,747 mit dem Titel "Derivatized ethylene alpha-olefin polymer useful as multifunctional viscosity index improver additive for oleaginous composition;" 5,229,022 mit dem Titel "Ethylene alpha-olefin polymer substituted mono- and dicarboxylic acid dispersant additives (PT-920);" und 5,017,299 mit dem Titel "Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives".

Schmieröle

[0099] Eine Vielfalt von Schmiermittelzusammensetzungen oder Schmierölen kann unter Verwendung der hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht formuliert werden. Zum Beispiel kann eine Schmierölzusammensetzung das hierin offenbarte statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer und ein Schmierölzusatzmittel umfassen. Wenn das statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer als Schmierbasisöl verwendet wird und mit mindestens einem Zusatzmittel gemischt wird, wie zum Beispiel einem starken Druckmittel, einem abriebfesten Mittel, einem Öligkeits-verbessernden Mittel und einem Detergenz-Dispergiermittel, kann eine Schmierölzusammensetzung mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden.

[0100] Darüber hinaus kann eine weitere Schmierölzusammensetzung umfassen: (1) ein Basisöl umfassend ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl, und (2) ein statistisches Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer, welches 40 bis 75 Molprozent Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableiten, 0 bis 45 Molprozent Komponenteneinheiten, die sich von einem alpha-Olefin von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ableiten, und 1 bis 40 Molprozent Komponenteneinheiten, die sich von einem aromatischen Vinylmonomer ableiten, umfasst, mit der Maßgabe, dass die Gesamtmenge der Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableitet, und der Komponenteneinheiten, die sich von dem alpha-Olefin ableitet, 60 bis 99 Molprozent beträgt, und eine Grenzviskosität (η), wie in Decalin bei 135°C gemessen, von 0,1 bis 5,0 dl/g aufweist.

[0101] Noch eine weitere Schmierölzusammensetzung umfasst: (1) ein Basisöl umfassend ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl, (2) ein statistisches Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer mit niedrigem Molekulargewicht, welches 40 bis 75 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableiten, 0 bis 45 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von einem alpha-Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ableiten, und 1 bis 40 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von einem aromatischen Vinylmonomer ableiten, umfasst, mit der Maßgabe, dass die Gesamtmenge der Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableitet, und der Komponenteneinheiten, die sich von dem alpha-Olefin ableitet, 60 bis 99 Molprozent beträgt, und eine Grenzviskosität (η), wie in Decalin bei 135°C gemessen, von 0,01 bis 0,30 dl/g aufweist, sowie (3) ein Schmierölzusatzmittel.

[0102] Ein Viskositätsindex-verbesserndes Mittel kann gemäß den Ausführungsformen der Erfindung formuliert werden. Es umfasst dasselbe statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer, da das spezifische statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer in der zweiten Schmierölzusammensetzung einsetzbar ist. Auf ähnliche Art und Weise kann ein Kompatibilitäts-verbesserndes Schmieröl gemäß den Ausführungsformen der Erfindung formuliert werden. Es umfasst dasselbe statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer mit niedrigem Molekulargewicht, da das spezifische statistische Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer mit niedrigem Molekulargewicht in der dritten Schmierölzusammensetzung einsetzbar ist.

[0103] Eine Brennölzusammensetzung kann ebenso gemäß den Ausführungsformen der Erfindung hergestellt werden und umfasst: ein Mittellauf-Brennöl mit einem Siedepunkt von 150 bis 400°C, und (2) einem Brennöl-Fließfähigkeitsverbesserer vom alpha-Olefin/aromatischen-Vinyltyp umfassend ein statistisches Copolymer aus alpha-Olefin/aromatischem Vinylmonomer, welches 60 bis 90 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableiten, 0 bis 39 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von einem alpha-Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ableiten, und 1 bis 40 Molprozent von Komponenteneinheiten, die sich von einem aromatischen Vinylmonomer ableiten, umfasst, mit der Maßgabe, dass die Gesamtmenge der Komponenteneinheiten, die sich von Ethylen ableitet, und der Komponenteneinheiten, die sich von dem alpha-Olefin ableitet, 60 bis 99 Molprozent beträgt, und eine Grenzviskosität (η), wie in Decalin bei 135°C gemessen, von 0,01 bis 1,00 dl/g aufweist.

A. Schmierölzusatzmittel

[0104] Das Schmierölzusatzmittel zur Verwendung in Ausführungsformen der Erfindung ist mindestens ein Zusatzmittel, welches aus einem starken Druckmittel, einem abriebfesten Mittel, einem Öligkeits-verbessernden Mittel sowie einem Detergenz-Dispergiermittel, ausgewählt ist.

[0105] Beispiele von starken Druckmitteln umfassen starke Druckmittel vom Schwefeltyp, wie zum Beispiel Sulfide, Sulfoxide, Sulfone, Thiophosphinate, Thiocarbonate, Fette und Öle, Schwefel-behandelte Fette und Öle sowie Olefinsulfide; Phosphorsäuren, wie zum Beispiel Phosphorsäureester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureesteramine und Phosphonsäureesteramine; und Halogenverbindungen, wie zum Beispiel chlorierte Kohlenwasserstoffe.

[0106] Beispiele von abriebfesten Mitteln umfassen anorganische oder organische Molybdänverbindungen, wie zum Beispiel Molybdändisulfid; organische Borverbindungen, wie zum Beispiel Alkylmercaptylborat; Graphit, Antimonsulfid; Borverbindungen; und Polytetrafluorethylen. Beispiele der Öligkeitsverbessernden Mittel umfassen höhere Fettsäuren, wie zum Beispiel Ölsäure und Stearinsäure; höhere Alkohole, wie zum Beispiel Oleylalkohol; Amine, Ester, Schwefel-behandelte Fette und Öle; und chlorierte Fette und Öle.

[0107] Beispiele der Detergenz-Dispergiermittel umfassen metallische Sulfonate, wie zum Beispiel Calciumsulfonat, Magnesiumsulfonat und Bariumsulfonat; Thiophosphonate; Phenate; Salicylate; Succinimide; Ben-

zylamin; und Succinate.

[0108] Die Schmierölzusammensetzung kann weiterhin ein Viskositätsindexverbesserndes Mittel, ein Antioxidationsmittel, ein Korrosionsschutzmittel sowie ein schäumendes Mittel enthalten.

[0109] Als Viskositätsindex-verbessernde Mittel sind diejenigen verfügbar, die im Allgemeinen zu Schmierölen hinzugefügt werden, und Beispiele davon umfassen Naturharze, wie zum Beispiel Mineralöl, und synthetische Harze, wie zum Beispiel Ethylen-alpha-Olefin-Copolymer, alpha-Olefin-Homopolymer, Styrol/Butadien-Copolymer, Poly(meth)acrylat und Naphthalinkondensat.

[0110] Beispiele von Antioxidationsmitteln umfassen Aminverbindungen, wie zum Beispiel 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol; und Schwefel- oder Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Zinkdithiophosphat. Beispiele von Korrosionsschutzmitteln umfassen Carbonsäuren und deren Salze, wie zum Beispiel Oxalsäure; Sulfonate; Ester; Alkohole; Phosphorsäure und deren Salze; Benzotriazol und dessen Derivate; und Thiazolverbindungen.

[0111] Beispiele von entschäumenden Mitteln umfassen Silikonverbindungen, wie zum Beispiel Dimethylsiloxan und Silikageldispersion; Alkoholverbindungen; und Esterverbindungen.

[0112] Obwohl die Menge des Schmierölzusatzmittels in Abhängigkeit von den erforderlichen Schmiereigenschaften variiert, liegt sie üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 80 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,05 bis 60 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile von statistischem Copolymer aus der alpha-Olefin/aromatischen Vinylverbindung.

[0113] Die Schmierölzusammensetzung kann weiterhin ein Mineralöl oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl in einer Menge von bis zu 50 Gewichtsprozent enthalten.

[0114] Da die Schmierölzusammensetzung das statistische Copolymer der alpha-Olefin/aromatischen Vinylverbindung als Basisöl enthält, weist die Zusammensetzung hervorragende Verträglichkeit mit Zusatzmitteln sowie in Bezug auf Viskositätseigenschaften, Wärmestabilität, Oxidationsstabilität und Abriebfestigkeit auf.

B. Basisöl

[0115] Das in der zweiten Schmiermittelzusammensetzung verwendete Basisöl ist ein Basisschmieröl umfassend ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl. Diese Öle können allein oder als Gemisch aus zwei oder mehr Arten, ohne spezielle Einschränkung, verwendet werden, solange sie eine Viskosität bei 100°C von 1,5 bis 40,0 mm^2/S, bevorzugt 2,0 bis 10,0 mm^2/S aufweisen. Das Mineralöl weist eine Viskosität in dem obigen Bereich auf.

[0116] Das Mineralöl ist zum Beispiel ein, welches dadurch erhalten wird, dass ein Rohöl auf Grundlage von Paraffin oder ein Rohöl auf Grundlage eines Zwischenproduktes mit einer atmosphärischen Destillation behandelt wird oder indem ein Restöl der atmosphärischen Destillation einer Vakuumdestillation unterzogen wird und durch anschließendes Raffinieren des sich ergebenden Destillatöls auf herkömmliche Art und Weise erhalten wird, oder ein stark entwachstes Öl, welches durch starkes Entwachsen des oben erhaltenen raffinierten Öls erhalten wird. Beispiele von Raffinationsverfahren umfassen Hydrierung, Entwachsen, Lösungsmittelextraktion, Alkalidestillation, Schwefelsäurereinigung und Erdbehandlung. Diese Verfahren kännen einzeln oder in geeigneter Kombination ausgeführt werden, oder dasselbe Verfahren kann mehrmals wiederholt werden. In diesen Fällen besteht keine spezifische Einschränkung im Hinblick auf die Reihenfolge der Verfahren und die Anzahl der Wiederholungen. In der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, ein Mineralöl zu verwenden, welches durch ein Lösemittelentparaffinisierungs-Verfahren erhalten wurde, das unter strengen Bedingungen hergestellt wurde oder durch ein starkes Entparaffinisierungs-Verfahren erhalten wurde, wie zum Beispiel ein katalytisches Hydrierentwachsungsverfahren unter Verwendung eines Zeolith-Katalysators.

[0117] Beispiele von bevorzugt verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffölen umfassen Oligomere, die durch Polymerisieren oder Copolymerisieren von Olefinen von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten werden oder beliebige Gemische dieser Olefine, wie zum Beispiel ein Oligomer von 1-Octen, ein Oligomer von 1-Decen sowie ein Oligomer von 1-Dodecen. Zusätzlich zu dem Mineralöl und/oder dem synthetischen Kohlenwasserstofföl sind auch Diester verfügbar, wie zum Beispiel Di-2-Ethylhexylsebacat, Dioctyladipat und Dioctyldodecanoat und Polyolester, wie zum Beispiel Pentaerythritoltetraoleat und Trimethylolpropantripelargonat. Die Oligomere werden durch (Co) Polymerisieren von Olefinen von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen durch be-

liebige Verfahren erhalten. In der zweiten Schmierölzusammensetzung wird das Basisöl in einer Menge von 50,0 bis 99,8 Gewichtsprozent, bevorzugt 60,0 bis 95,0 Gewichtsprozent verwendet.

C. Weitere Zusatzmittel

[0118] Hierin offenbarte Zusatzmittelkonzentrate und Schmierölzusammensetzungen können andere Zusatzmittel enthalten. Die Verwendung solcher Zusatzmittel ist beliebig und deren Vorliegen in den Zusammensetzungen hängt von der bestimmten Verwendung und dem erforderlichen Maß an Leistungsvermögen ab. Daher können die anderen Zusatzmittel ein- oder ausgeschlossen sein. Zusatzmittelkonzentrate umfassen üblicherweise 0,1 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent Mischpolymer und 70 Gewichtsprozent bis 99,9 Gewichtsprozent eines im Wesentlichen inerten, üblicherweise flüssigen, organischen Verdünnungsmittels.

[0119] Schmierölzusammensetzungen umfassen häufig Zinksalze einer Dithiophosphor-15-Säure, häufig als Zinkdithiophosphate, Zink-0,0-dikohlenwasserstoffdithiophosphate sowie mit anderen allgemein verwendeten Bezeichnungen bezeichnet. Sie werden manchmal durch die Abkürzung 2DP bezeichnet. Ein oder mehrere Zinksalze von Dithiophosphorsäure können in einer kleineren Menge vorliegen, um zusätzliches Leistungsvermögen im Hinblick auf Hochdruck, gegen Abrieb sowie gegen Oxidation bereitzustellen.

[0120] Andere Zusatzmittel, die gegebenenfalls in den Schmierölen dieser Erfindung verwendet werden können, umfassen zum Beispiel Detergenzien, Dispergiermittel, zusätzliche viskositätsverbessernde Mittel, oxidationshemmende Mittel, korrosionshemmende Mittel, Stockpunkterniedrigende Mittel, Hochdruckmittel, Anti-Abriebmittel, farbstabilisierende Mittel, verschleißhemmende Mittel und Anti-Schaummittel.

[0121] Hochdruckmittel und Korrosions- und oxidationshemmende Mittel, welche in den Zusammensetzungen der Erfindung umfasst sein können, werden beispielhaft durch chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, organische Sulfide und Polysulfide, Phosphorester einschließlich Dikohlenwasserstoff- und Trikohlenwasserstoffphosphite, Molybdänverbindungen und dergleichen erläutert. Andere oxidationshemmende Mittel umfassen Materialien wie zum Beispiel alkylierte Diphenylamine, gehinderte Phenole, insbesondere diejenigen mit tertiären Alkylgruppen wie zum Beispiel tertiären Butylgruppen in Orthoposition zur phenolischen -OH-Gruppe und andere. Solche Materialien sind dem Fachmann wohlbekannt.

[0122] Viskositätsverbessernde Hilfsmittel (manchmal auch als Viskositätsindexverbessernde Mittel oder viskositätsmodifizierende Mittel bezeichnet) können in den Zusammensetzungen dieser Erfindung umfasst sein. Viskositätsverbessernde Mittel sind üblicherweise Polymere, einschließlich Polyisobutene, Polymethacrylsäureester, hydrierte Dienpolymere, Polyalkylsterole, veresterte Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, hydrierte Alkenylaren-konjugierte Diencopolymere und Polyolefine.

[0123] Multifunktionelle viskositätsverbessernde Mittel, welche auch dispergierende und/oder antioxidative Eigenschaften aufweisen, sind bekannt und können gegebenenfalls zusätzlich zu den Produkten dieser Erfindung verwendet werden. Stockpunkt-erniedrigende Mittel können in den hierin beschriebenen Zusatzmittelkonzentraten und Schmierölen umfasst sein. Es können diejenigen verwendet werden, die in der Literatur beschrieben und dem Fachmann wohlbekannt sind; siehe zum Beispiel, Seite 8 von "Lubricant Additives" von C. V. Smalheer und R. Kennedy Smith (Lezius-Riles Company Publisher, Cleveland, Ohio, 1967). Stockpunkt-erniedrigende Mittel, die für den Zweck dieser Erfindung geeignet sind, Methoden zu deren Herstellung und deren Verwendung sind in US-Patenten Nr. 2,387,501; 2,015,748; 2,655,479; 1,815,022; 2,191,498; 302,666,748; 2,721,877; 2,721,878; 3,250,715; und 5,707,943 beschrieben.

[0124] Anti-Schaummittel, die zum Vermindern oder zum Verhindern der Bildung von stabilem Schaum verwendet werden, umfassen Silikone oder organische Polymere. Beispiele dieser und zusätzlicher Anti-Schaumzusammensetzungen sind in "Foam Control Agents", von Henry T. Kemer (Noyes Data Corporation, 1976), Seiten 125–162 beschrieben. Detergenzien und Dispergiermittel können vom Asche-erzeugenden oder Asche-armen Typ sein. Die Asche-erzeugenden Detergenzien werden beispielhaft durch öllösliche neutrale und basische Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit Sulfonsäuren, Carbonsäuren, Phenolen oder organischen Phosphorsäuren beispielhaft erläutert, die durch mindestens eine direkte Kohlenstoff-Phosphor-Verknüpfung charakterisiert sind.

[0125] Die Bezeichnung "basisches Salz" wird zur Bezeichnung von Metallsalzen verwendet, wobei das Metall in stöchiometrisch größeren Mengen als der organische Säurerest vorliegt. Die relative Menge an in "basischen Salzen" vorliegendem Metall wird häufig durch den Ausdruck "Metallverhältnis" (abgekürzt MR) angezeigt, welches als die Anzahl an Metalläquivalenten definiert ist, die im Vergleich zu einer "normalen" stöchio-

metrischen Menge vorliegen. Daher weist zum Beispiel ein basisches Salz, das im Vergleich zu der stöchiometrischen Menge die zweifache Menge an Metall enthält, ein Metallverhältnis (MR) von 2 auf.

[0126] Asche-arme Detergenzien und Dispergiermittel werden trotz der Tatsache, dass das Detergenz- oder Dispergiermittel in Abhängigkeit von dessen Beschaffenheit unter Verbrennung einen schwerflüchtigen Rückstand ergibt, wie zum Beispiel Boroxid oder Phosphorpentoxid, so genannt; es enthält jedoch gewöhnlich kein Metall und ergibt daher unter Verbrennung keine Metall-enthaltende Asche. Viele Arten sind im Fachbereich bekannt, und beliebige davon sind zur Verwendung in den Schmiermitteln dieser Erfindung geeignet. Die folgenden dienen zu veranschaulichenden Zwecken:

(1) Reaktionsprodukte von Carbonsäuren (oder Derivate davon), die mindestens etwa 34 und bevorzugt mindestens etwa 54 Kohlenstoffatome mit Stickstoff-enthaltenden Verbindungen, wie zum Beispiel Amine, organische Hydroxyverbindungen wie zum Beispiel Phenole und Alkohole und/oder basische anorganische Materialien enthalten. Beispiele dieser "Carboxyldispergiermittel" sind in dem Britischen Patent Nr. 1,306,529 und in vielen US-Patenten einschließlich der folgenden beschrieben: 3,163,603; 3,399,141; 3,574,101; 3,184,474; 3,415,750; 3,576,743; 3,215,707; 3,433,744; 3,630,904; 3,219,666; 3,444;170; 3,632,510; 3,271,310; 3,448,048; 3,632,511; 3,272,746; 3,448;049; 3,697,428; 3,281,357; 3,451,933; 3,725,441; 3,306,908; 3,454,607; 4,194,886; 3,311,558; 3,467,668; 4,234,435; 3,316,177; 3,501,405; 4,491,527; 3,340,281; 3,522,179; 5,696,060; 3,341,542; 3,541,012; 5,696,067; 3,346,493; 3,541,678; 5,779,742; 3,351,552; 3,542,680; RE 26,433; 3,381,022; und 3,567,673.

(2) Reaktionsprodukte von aliphatischen oder alicyclischen Halogeniden, die ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen, mit Aminen, bevorzugt Polyalkylenpolyaminen. Diese können als "Amindispergiermittel" charakterisiert werden und Beispiele davon sind zum Beispiel in den folgenden US-Patenten beschrieben: 3,275,554; 3,454,555; 3,438,757; und 3,565,804.

(3) Reaktionsprodukte von Alkylphenolen, wobei die Alkylgruppen mindestens etwa 30 Kohlenstoffatome mit Aldehyden (insbesondere Formaldehyd) und Aminen (insbesondere Polyalkylenpolyamine) enthalten, welche als "Mannich-Dispergiermittel" charakterisiert werden können. Die in den folgenden US-Patenten beschriebenen Materialien sind veranschaulichend: 3,413,347; 3,725,480; 3,697,574; 3,726,882; und 3,725,277.

(4) Produkte, die durch Nachbehandeln des Carboxylamins oder der Mannich-Dispergiermittel mit solchen Reagenzien wie Harnstoff, Thioharnstoff, Schwefelkohlenstoff, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffsubstituierten Bernsteinsäureanhydriden, Nitrilen, Epoxiden, Borverbindungen, Phosphorverbindungen oder dergleichen erhalten wurden. Beispielhafte Materialien dieser Art sind in den folgenden US-Patenten beschrieben: 3,036,003; 3,282,955; 3,493,520; 3,639,242; 3,087,936; 3,312,619; 3,502,677; 3,649,229; 3,200,107; 3,366,569; 3,513,093; 3,649,659; 3,216,936; 3,367,943; 3,533,945; 3,658,836; 3,254,025; 3,373,111; 3,539,633; 3,697,574; 3,256,185; 3,403,102; 3,573,010; 3,702,757; 3,278,550; 3,442,808; 3,579,450; 3,703,536; 3,280,234; 3,455,831; 3,591,598; 3,704,308; 3,281,428; 3,455,832; 3,600,372; 3,708,522; und 4,234,435.

(5) Polymere und Copolymere von Öl-solubilisierenden Monomeren wie zum Beispiel Decylmethacrylat, Vinyldecylether und Olefine mit hohem Molekulargewicht mit Monomeren, die polare Substituenten enthalten, zum Beispiel Aminoalkylacrylate oder Methacrylate, Acrylamide und Poly-(oxyethylen)-substituierte Acrylate. Diese können als "polymere Dispergiermittel" charakterisiert werden und Beispiele davon sind in den folgenden US-Patenten offenbart: 3,329,658; 3,666,730; 3,449,250; 3,687,849; 3,519,565; und 3,702,300.

[0127] Die oben veranschaulichten weiteren Zusatzmittel können jeweils in einer Konzentration von 0,001 Gewichtsprozent, üblicherweise im Bereich von 0,01 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent in Schmierölzusammensetzungen vorliegen. In den meisten Fällen tragen sie jeweils von 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, häufiger von bis zu 5 Gewichtsprozent bei.

D. Zusatzmittelkonzentrate

[0128] Die verschiedenen hierin beschriebenen Zusatzmittel-Zusammensetzungen dieser Erfindung können direkt zu dem Öl mit Schmierviskosität hinzugefügt werden. Bevorzugt werden sie jedoch mit einem im Wesentlichen inerten, üblicherweise flüssigen organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Mineralöl, einem synthetischen Öl wie zum Beispiel Polyalphaolefin, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol zur Bildung eines Zusatzmittelkonzentrats verdünnt. Diese Konzentrate umfassen üblicherweise 0,1 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent, häufig 1 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent, häufiger 5 Gewichtsprozent bis 15 Gewichtsprozent der Mischpolymere dieser Erfindung und können zusätzlich ein oder mehrere Zusatzmittel, die im Fachbereich bekannt sind oder hierin oben beschrieben sind, enthalten. Zusatzmittelkonzentrate werden durch Zusammenmischen der gewünschten Komponenten, häufig bei erhöhten Temperaturen, üblicherweise bei weniger als 150°C, häufig nicht mehr als etwa bei 130°C, oftmals nicht mehr als etwa bei 115°C hergestellt.

E. Öl von Schmierviskosität

[0129] Die Schmierzusammensetzungen dieser Erfindung setzen ein Öl mit Schmierviskosität ein, einschließlich natürliche oder synthetische Schmieröle und Gemische davon. Gemisch von Mineralöl und synthetischen Ölen, insbesondere Polyalphaolefinölen und Polyesterölen werden häufig verwendet. Natürliche Öle umfassen Tieröle und Pflanzenöle (zum Beispiel Rizinusöl, Lardöl und andere Pflanzensäureester) sowie Mineralschmieröle wie zum Beispiel flüssige Öle auf Erdölbasis und Lösungsmittel-behandelte oder Säurebehandelte Mineralschmieröle vom paraffin-, naphthenartigen oder gemischt paraffin-naphthenartigen Typ. Hydrobehandelte oder hydrogespaltete Öle sind innerhalb des Umfangs geeigneter Öle von Schmierviskosität umfasst.

[0130] Öle von Schmierviskosität, die sich von Kohle oder Schiefer ableiten, sind ebenso geeignet. Synthetische Schmieröle umfassen Kohlenwasserstofföle und Halogen-substituierte Kohlenwasserstofföle wie zum Beispiel polymerisierte und mischpolymerisierte Olefine etc. und Gemische davon, Alkylbenzole, Polyphenyl (zum Beispiel Biphenyle, Terphenyle, alkylierte Polyphenyle etc.), alkylierte Diphenylether und alkylierte Diphenylsulfide und deren Derivate, Analoga und Homologe davon und dergleichen.

[0131] Alkylenoxidpolymere und Mischpolymere und Derivate davon, und diejenigen, wobei die terminalen Hydroxylgruppen durch Esterbildung, Esterbildung etc. modifiziert worden sind, stellen andere Klassen bekannter synthetischer Schmieröle dar, die verwendet werden können.

[0132] Andere geeignete Klassen synthetischer Schmieröle, die verwendet werden können, umfassen die Ester von Dicarbonsäuren und diejenigen, die aus C_5- bis C_{12}-Monocarbonsäuren und Polyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt sind.

[0133] Andere synthetische Schmieröle umfassen flüssige Ester von Phosphorenthaltenden Säuren, polymeren Tetrahydrofuranen, alkylierten Diphenyloxiden und dergleichen.

[0134] Nicht-raffinierte, raffinierte und erneut raffinierte Öle, die entweder natürlich oder synthetisch sind (sowie Gemische von zwei oder mehreren von beliebigen dieser Öle) der hierin oben offenbarten Art können in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Nicht-raffinierte Öle sind diejenigen, die direkt aus einer natürlichen oder synthetischen Quelle ohne weitere Reinigungsbehandlung erhalten werden. Raffinierte Öle sind den unraffinierten Ölen ähnlich, mit der Ausnahme, dass sie weiterhin in einem oder mehreren Reinigungsschritten zur Verbesserung einer oder mehrerer Eigenschaften behandelt worden sind. Erneut raffinierte Öle werden durch Verfahren erhalten, die denjenigen ähnlich sind, die zum Erhalten von raffinierten Ölen angewendet werden und auf raffinierte Öle angewendet werden, welche bereits in Betrieb genommen wurden. Solche erneut raffinierten Öle werden häufig zusätzlich durch Methoden verarbeitet, die auf die Entfernung von verbrauchten Zusatzmitteln und Ölabbauprodukten gerichtet sind.

[0135] Spezifische Beispiele der oben beschriebenen Öle von Schmierviskosität sind in Chamberlin III, US-Patent Nr. 4,326,972 und in der europäischen Patentanmeldung 107,282 beschrieben. Eine grundlegende kurze Beschreibung von Schmierbasisölen ist in einem Artikel von D. V. Brock, "Lubrication Engineering", Bd. 53, Seiten 184–5, März, 1987, beschrieben.

Funktionalisierung

[0136] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können durch übliches Propfen, Hydrieren, Funktionalisieren oder andere dem Fachmann bekannten Reaktionen modifiziert werden. Die Polymere können zur Bereitstellung funktionalisierter Derivate gemäß gängigen Methoden leicht sulfoniert oder chloriert werden.

[0137] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können auch durch verschiedene kettenverlängernde oder vernetzende Verfahren einschließlich Härtesystemen auf Grundlage von Peroxid, Silan, Schwefel, Strahlung oder Azid modifiziert werden, sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Eine vollständige Beschreibung der verschiedenen vernetzenden Technologien ist in US-Patenten Nr. 5,869,591 und Nr. 5,977,271 beschrieben.

[0138] Doppelaushärtungssysteme, welche eine Kombination aus Wärme-, Feuchtigkeitsaushärtungs-, und Bestrahlungsschritten verwenden, können effektiv eingesetzt werden. Doppelaushärtungssysteme sind in US-Patenten Nr. 5,911,940 und Nr. 6,124,370 offenbart. Zum Beispiel kann es wünschenswert sein, Peroxid-Vernetzungsmittel in Verbindung mit Silan-Vernetzungsmitteln, Peroxid-Vernetzungsmittel in Verbindung

mit Strahlung, Schwefel-enthaltende Vernetzungsmittel in Verbindung mit Silan-Vernetzungsmitteln etc. einzusetzen.

[0139] Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können auch durch verschiedene andere Vernetzungsverfahren modifiziert werden, einschließlich dem Einbau einer Dienkomponente als Termonomer in dessen Präparation und anschließendes Vernetzen durch die oben erwähnten Verfahren und weitere Verfahren einschließlich Vulkanisation über die Vinylgruppe unter Verwendung von Schwefel, zum Beispiel als Vernetzungsmittel, sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt.

[0140] Die Funktionalisierung kann an der terminalen und ungesättigten Gruppe (zum Beispiel Vinylgruppe) oder an der aromatischen ungesättigten Gruppe stattfinden. Funktionalisierung umfasst Hydrierung, Halogenierung (zum Beispiel Chlorierung), Ozonisierung, Hydroxylierung, Sulfonierung, Carboxylierung, Epoxydierung, Pfropfen etc., ist jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Beliebige funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, Halogen, Amin, Amid, Ester, Carbonsäure, Ether, Silan, Siloxan usw. können über bekannte oder unbekannte Chemie an die Polymere mit niedrigem Molekulargewicht angebracht werden. Zum Beispiel können die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht durch die in den folgenden US-Patenten oder gesetzlichen Erfindungsregistrierungen der Vereinigten Staaten (U.S. statutory invention registration) offenbarten Verfahren funktionalisiert werden: 5,849,828 mit dem Titel "Metalation and functionalization of polymers and copolymers;" 5,814,708 mit dem Titel "Process for oxidative functionalization of polymers containing alkylstyrene;" 5,717,039 mit dem Titel "Functionalization of polymers based on Koch chemistry and derivatives thereof;" H1,064 mit dem Titel „Melt functionalization of polymers."

[0141] In einigen Ausführungsformen können funktionalisierte Produkte unter Verwendung eines Phenols oder substituierten Phenols, Maleinsäureanhydrids, eines Epoxydationsmittels, eines Hydrosilylierungsmittels oder Kohlenmonoxid und Wasserstoff und dergleichen hergestellt werden. Die hierin offenbarten Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können mit einem beliebigen Reagenz aus einer Vielfalt von Reagenzien einschließlich elementarem Chlor chloriert werden, und das chlorierte Produkt kann anschließend mit einem beliebigen Amin aus einer Vielfalt von Aminen, wie zum Beispiel Ethylendiamin, umgesetzt werden, um ein aminiertes Produkt zu erhalten, welches für Brennstoff- und Motorenölzusammensetzungen geeignet ist. Siehe zum Beispiel US-Patente Nr. 3,960,515; 4,832,702; 4,234,235; und WO 92/14806. Sulfonierung kann gemäß den in den folgenden US-Patenten offenbarten Verfahren durchgeführt werden: 5,753,774 mit dem Titel "Functional group terminated polymers containing sulfonate group via sulfonation of ethylenically unsaturated polymers;" 5,723,550 mit dem Titel "Bulk sulfonation of EPDM rubber;" "5,596,128 mit dem Titel "Sulfonating agent and sulfonation process;" 5,030,399 mit dem Titel "Method of in-mold sulfonation of molded plastic article;" 4,532,302 mit dem Titel "Process for the sulfonation of an elastomeric polymer;" 4,308,215 mit dem Titel "Sulfonation process;" 4,184,988 mit dem Titel "Process for the sulfonation of an elastomeric polymer;" 4,157,432 mit dem Titel "Bulk sulfonation process;" 4,148,821 mit dem Titel „Process for sulfonation."

[0142] Gemäß einigen Ausführungsformen dieser Erfindung werden die Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, die nicht gesättigt sind (hierin im Folgenden "das ungesättigte alpha-Olefin-Polymer") selektiv an Stellen von nicht-gesättigtem Kohlenstoff-Kohlenstoff auf den Polymerketten, entweder vor oder nach oder gleichzeitig während des Umsetzens des Polymers mit mono-ungesättigten Carboxylreaktionsmitteln, zum Beispiel, Maleinsäureanhydrid, bevorzugt in Gegenwart eines radikalischen Initiators, zum Beispiel mit Carbonsäureerzeugenden Gruppen (bevorzugt Säure- oder Anhydridgruppen) funktionalisiert, um statistisch Carbonsäure-erzeugende Gruppen anzubringen, das heißt Säure- oder Anhydrid- oder Säureestergruppen auf den Polymerketten.

[0143] Das ungesättigte alpha-Olefin-Polymer kann zum Beispiel mit Carbonsäureerzeugenden Gruppen (bevorzugt Säure oder Anhydrid) durch Umsetzen des Polymers unter Bedingungen, die zur Addition von funktionellen Gruppen, das heißt, Säure-, Anhydrid-, Estergruppen, etc. hauptsächlich an Polymergruppen und bevorzugt lediglich an ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Stellen (auch als ungesättigtes Ethylen oder Olefin bezeichnet), führen, funktionalisiert werden.

[0144] In einer Ausführungsform kann diese selektive Funktionalisierung durch Halogenieren, beispielsweise durch Chlorieren oder Bromieren des ungesättigten alpha-Olefin-Polymers auf 1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 3–7 Gew.-% Chlor oder Brom bezogen auf das Gewicht des Polymers durchgeführt werden, indem Chlor oder Brom durch das Polymer bei einer Temperatur von 60° bis 250°C, bevorzugt 110° bis 160°C, zum Beispiel 120°C bis 140°C für 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 Stunden geführt wird. Das halogenierte Polymer wird anschließend mit ausreichend mono-ungesättigtem Reaktionsmittel umgesetzt, welches in der Lage ist, funktionelle Gruppen an das Polymer anzubringen, zum Beispiel mono-ungesättigtes Carboxylreaktionsmittel bei 100

bis 250°C, üblicherweise 180°C bis 235°C, für 0,5 bis 10, zum Beispiel 3 bis 8 Stunden, so dass das erhaltene Produkt die gewünschte Molanzahl des mono-ungesättigten Carboxylreaktionsmittels pro Mol halogeniertem Polymer enthält. Verfahren dieser allgemeinen Art werden in US-Pat. Nr. 3,087,436; 3,172,892; 3,272,746 und anderen gelehrt.

[0145] Alternativ werden das Polymer und das mono-ungesättigte Carboxylreaktionsmittel gemischt und erwärmt, während Chlor zu heißem Material hinzugefügt wird. Verfahren dieser Art sind in US-Pat. Nr. 3,215,707; 3,231,587; 3,912,764; 4,110,349; 4,234,435; und in U.K. 1,440,219 offenbart.

[0146] Die bevorzugten mono-ungesättigten Reaktionsmittel, die zur Funktionalisierung des ungesättigten alpha-Olefin-Polymers verwendet werden, umfassen Mono- und Dicarbonsäurematerial, das heißt, Säure-, Anhydrid- oder Säureestermaterial, einschließlich (i) monoungesättigter C_4- bis C_{10}-Dicarbonsäure, wobei (a) die Carbonsäuregruppen benachbart sind, (das heißt an aneinandergrenzenden Kohlenstoffatomen positioniert sind) und (b) mindestens ein, bevorzugt zwei der aneinandergrenzenden Kohlenstoffatome Teil des mono-ungesättigten Zustands sind; oder (ii) Derivate von (i) wie zum Beispiel Anhydride oder C_1- bis C_5-Alkohol-abgeleitete Mono- oder Diester von (i). Bei Reaktion mit dem Polymer wird der mono-ungesättigte Zustand der mono-ungesättigten Carboxylreaktionsmittel gesättigt. Daher wird zum Beispiel Maleinsäureanhydrid zu einem Polymer-substituierten Bernsteinsäureanhydrid, und Acrylsäure wird zu Polymer-substituierter Propionsäure. Beispiele solcher mono-ungesättigter Carboxylreaktionsmittel sind Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäure, Chlormaleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Cinnamonsäure, und niedere Alkyl-(zum Beispiel C_1- bis C_4-Alkyl) säureester der vorhergehenden, zum Beispiel Methylmaleat, Ethylfumarat, Methylfumarat etc.

[0147] Das mono-ungesättigte Carbonsäurereaktionsmittel, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, wird üblicherweise in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 Prozent bis etwa 10 Prozent, bevorzugt 0,1 bis 2,0 Prozent bezogen auf das Gewicht des Polymers verwendet.

[0148] Während Chlorierung die Erhöhung der Reaktivität der ausgehenden alpha-Olefin-Polymere mit mono-ungesättigtem funktionalisierenden Reaktionsmittel fördert, ist dies bei den ungesättigten Polymeren, die zur Verwendung in Ausführungsformen der Erfindung vorgesehen sind, nicht notwendig, insbesondere bei denjenigen bevorzugten Polymeren, welche einen hohen Gehalt an terminaler Bindung und Reaktivität besitzen. Bevorzugt werden das ungesättigte Polymer und das mono-ungesättigte funktionelle Reaktionsmittel, zum Beispiel Carboxylreaktionsmittel, bei erhöhter Temperatur in Kontakt gebracht, um eine anfängliche thermische "en"-Reaktion auszulösen, wonach das teilweise "en"-umgesetzte Polymer weiter in Gegenwart eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

[0149] Thermale "en"-Reaktionen sind zuvor in US-Pat. Nr. 3,361,673 und 3,401,118 beschrieben worden.

[0150] In einer alternativen Ausführungsform kann das ungesättigte alpha-Olefin-Polymer selektiv an den Stellen der olefinisch ungesättigten Bindungen in der Polymerkette mit Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Thiolesterfunktionellen Gruppen über eine Koch-Reaktion funktionalisiert werden.

[0151] Gemäß Ausführungsformen der Erfindung umfasst ein Koch-Verfahren das Inkontaktbringen einer Polymerzusammensetzung, die mindestens ein Polymer mit mindestens einer Kohlenstoff--Kohlenstoff-Doppelbindung umfasst, mit einem Koch-Katalysator. Der Katalysator ist bevorzugt ein klassischer Broensted-Säure- oder Lewis-Säure-Katalysator. Diese Katalysatoren, weiche für Koch-Reaktionen geeignet sind, sind von Übergangsmetall-Katalysatoren der Art, die in obigen Hydroformylierungsreaktionen geeignet sind, unterscheidbar. Die Koch-Reaktion wird auf eine Art und Weise sowie unter Bedingungen durchgeführt, die zur Bildung eines Carbenium-Ions an der Stelle der Kohlenstoff--Kohlenstoff-Doppelbindung ausreichend ist. Das Carbeniumion wird zur Bildung eines Acyliumkations mit Kohlenstoffmonoxid umgesetzt, wobei das Acyliumkation wiederum mit mindestens einem nukleophilen Abfangmittel, welches aus der Gruppe bestehend aus Wasser oder mindestens einer Hydroxyl- oder einer Thiolgruppe enthaltenden Verbindung ausgewählt ist, umgesetzt wird. Die Koch-Reaktion, wie sie in Bezug auf das Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung angewendet wird, führte zu Ausbeuten von Koch-funktionalisiertem Polymer von mindestens 40, bevorzugt mindestens 50, stärker bevorzugt mindestens 80, noch stärker bevorzugt mindestens 90 und am stärksten bevorzugt mindestens 95 Molprozent des Polymers, welches sich zur Bildung von Acyliumkationen, welche funktionelle Gruppen bilden, zum Beispiel Carbonyl-funktionellen Gruppen, umsetzt.

[0152] Der Koch-Reaktionsmechanismus ermöglicht kontrollierte Funktionalisierung von ungesättigten Polymeren. Die Substitution von Kohlenstoff der Kohlenstoff--Kohlenstoff-Doppelbindung mit Wasserstoff führt zu

einer "iso"-funktionellen Gruppe oder die vollständige Substitution eines Kohlenstoffs der Doppelbindung mit Kohlenwasserstoffgruppen führt zu einer "neo"-funktionellen Gruppe.

[0153] In dem Koch-Verfahren setzte sich ein Polymer mit mindestens einer olefinischen ungesättigten Einheit über einen Koch-Mechanismus zur Bildung der Carbonyl- oder Thiolcarbonylgruppe-enthaltenden Verbindungen sowie Derivaten davon um. Die Polymere setzen sich mit Kohlenstoffmonoxid in Gegenwart eines Säurekatalysators oder eines Katalysators, der mit einem nukleophilen Abfangmittel komplexiert ist, um. Ein bevorzugter Katalysator ist BF_3 und bevorzugte Katalysatorkomplexe umfassen BF_3H_2O und BF_3, welches mit 2,4-Dichlorphenol komplexiert ist. Das Ausgangspolymer setzt sich zur Bildung eines Carbeniumions mit Kohlenstoffmonoxid um, wobei sich das Carbeniumion wiederum mit dem nukleophilen Abfangmittel, zum Beispiel Wasser, Alkohol (bevorzugt ein substituiertes Phenol) oder Thiol umsetzt, um eine Carbonsäure, Carbonsäureestergruppe bzw. einen Thiolester zu bilden.

[0154] Bevorzugte nukleophile Abfangmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einwertigen Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, Hydroxyl-enthaltenden aromatischen Verbindungen sowie Hetero-substituierten phenolischen Verbindungen. Der Katalysator und das nukleophile Abfangmittel können zur Bildung eines katalytischen Komplexes kombiniert werden.

[0155] Der Säurekatalysator ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HF, BF_3, BF_3 und H_2SO_4. Der katalytische Komplex kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus $BF_3{\cdot}xH_2O$, $BF_3{\cdot}$(2,4-Dichlorphenol), $BF_3{\cdot}xH_2O{\cdot}$yn-Heptansäure, $BF_3{\cdot}$yn-Heptansäure, $BF_3{\cdot}xH_2O{\cdot}zH_3PO_4$, und $BF_3{\cdot}wCH_3SO_3H$, wobei x 0,5 bis 1,5; y 0,5 bis 2,0, z 0,5 bis 1,5 und w 0,5 bis 5,0 beträgt. Der Säurekatalysator oder Katalysatorkomplexe weisen bevorzugt einen Hammet-Säurewert von –8,0 bis –11,5 und bevorzugt von –10,0 bis –11,5 auf. Verfahren zur Funktionalisierung ungesättigter Polymere über eine Koch-Reaktion sind noch ausführlicher in US-Patent Nr. 5,629,434 mit dem Titel "Functionalization of polymers based on Koch chemistry and derivatives thereof" beschrieben.

[0156] In noch weiter bevorzugten Ausführungsformen können die ungesättigten alpha-Olefin-Polymere mit Carbonsäure- oder Estergruppen durch Umsetzen der Ausgangspolymere mit Kohlenstoffmonoxid und einem Alkohol in Gegenwart eines Protonendonators und Katalysatorsystems umgesetzt werden, umfassend (a) mindestens eines der Metalle Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium und Cobalt in elementarer oder Verbindungsform und (b) eine Kupferverbindung. Verfahren dieser Art sind zum Beispiel in der veröffentlichten EP-Anmeldung 148,592 offenbart.

[0157] In bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung sind die funktionalisierten Olefinpolymere durch ein hohes Maß an Monofunktionalität charakterisiert, das heißt mindestens etwa 65 und bevorzugt mindestens etwa 75 Prozent der Polymerketten enthalten nur eine funktionelle Gruppe (zum Beispiel Säure- oder Anhydridgruppe) an einer Stelle in den entsprechenden Polymerketten, an welcher eine ungesättigte Kohlenstoff--Kohlenstoff-Bindung vor der Funktionalisierung positioniert war.

[0158] Einige funktionelle Gruppen können direkt zu dem Mischpolymer, zum Beispiel durch eine Friedel-Crafts-Reaktion oder eine andere elektrophile Substitutionsreaktion hinzugefügt werden. Solche funktionellen Gruppen umfassen zum Beispiel unsubstituierte oder substituierte Alkylcarbonyl-, Arylcarbonyl- und Arylalkylgruppen; Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen oder Alkylgruppen, die mit Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind; Halogen, und NO_2, welches anschließend in NH_2 überführt werden kann. Bevorzugt umfassen solche Gruppen Acylium, wie zum Beispiel substituiertes oder unsubstituiertes Phenylcarbonyl, Carboxyalkylcarbonyl und substituiertes oder unsubstituiertes Carboxybenzyl. Besonders bevorzugte Gruppen umfassen -C(O)Me, welches zum Beispiel weiter zu $-CO_2H$; $-C(O)-pC_6H_4$-Me funktionalisiert werden kann, welches wiederum zum Beispiel weiter zu -CH (OH)-pC_6H_4-Me; zum Beispiel $-CH(R^5)CH_2CH_2CO_2H$; $-CH(R^5)CH_2CH_2SO_3H$; und $-CH(R^5)-pC_6H_4-CO_2H$ funktionalisiert werden kann, wobei R^5 unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff oder einer Alkylgruppe; und $-C(O)CH_2CH_2CO_2H$. Die funktionellen Gruppen, die Säuregruppen enthalten, können in ionomere Salze umgewandelt werden, wie zum Beispiel durch Neutralisation in Zinkionomere. Die elektrophilen Substitutionsreaktionen, von welchen entdeckt worden ist, dass sie vorteilhafterweise für die oben beschriebenen im Wesentlichen statistischen Polymere geeignet sind, können wie in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. II, Teil 2, J. Wiley & Sons, N. Y., 1964, beschrieben durchgeführt werden.

[0159] Während viele der früher beschriebenen Substituenten direkt auf dem Mischpolymer durch eine elektrophile Substitutionsreaktion positioniert werden können, sind andere Substituenten für diese Strategie nicht zugänglich.

[0160] Aus diesem Grund ist es häufig vorteilhaft, in das Mischpolymer zunächst eine Halogenmethylgruppe einzuführen und die Halogenmethylgruppe anschließend durch geeignete Reaktionen, wie zum Beispiel nukleophile Substitution in andere Substituenten zu überführen.

[0161] Eine solche Halogenmethylierung setzt üblicherweise die Auflösung des Mischpolymers in einem geeigneten Lösungsmittel zur Durchführung der Halogenmethylierung ein. Im Allgemeinen ist ein geeignetes Lösungsmittel eine Verbindung, welche sich nicht wesentlich mit einer beliebigen Komponente in dem Reaktionsgemisch umsetzt. Bevorzugt ist das Lösungsmittel eine Flüssigkeit und bleibt zu den in der Reaktion eingesetzten Bedingungen eine Flüssigkeit. Während unterschiedliche Arten von Lösungsmitteln verwendet werden können, umfassen bevorzugte Lösungsmittel zum Beispiel chlorierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel 1,2-Dichlorethan, Trichlormethan, Methylenchlorid sowie Gemische davon. Häufig kann das Halogenmethyletherreaktionsmittel selbst im Überschuss als Lösungsmittel verwendet werden.

[0162] Sobald das Mischpolymer gelöst ist, wird es anschließend mit einem Halogenmethylether mit der folgenden Struktur umgesetzt:

$X\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}R^4$

wobei X ein Halogen darstellt und R^4 eine inerte Gruppe darstellt.

[0163] X ist bevorzugt Chlor, Brom, Fluor oder Iod. Stärker bevorzugt ist X Chlor oder Brom. Am meisten bevorzugt ist X Chlor.

[0164] Die R^4-Gruppe ist nicht besonders entscheidend, solange sich der Halogenmethylether mit dem Mischpolymer zur Bildung eines Halogenmethylierten Mischpolymers umsetzen kann. Daher ist R^4 in Bezug auf die eingesetzten Reaktanten und Reaktionsbedingungen eine inerte Gruppe. Üblicherweise ist R^4 eine Gruppe, die ausgewählt ist aus substituiertem oder unsubstituiertem Kohlenwasserstoffrest. Bevorzugt ist R^4 eine Alkylgruppe. Stärker bevorzugt ist R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Am stärksten bevorzugt ist R^4 eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Methyl oder Ethyl. Der spezifische Halogenmethylether, welcher in der Halogenmethylierungsreaktion eingesetzt wird, ist im Allgemeinen auf Grundlage des halogenmethylierten Mischpolymers, welches gewünscht ist, ausgewählt. Zum Beispiel wird ein Chlormethylether eingesetzt, wenn ein chlormethyliertes Mischpolymer gewünscht ist. Auf ähnliche Art und Weise wird ein Brommethylether eingesetzt, wenn ein brommethyliertes Mischpolymer gewünscht ist. Bevorzugte Halogenmethylether umfassen Halogenmethylalkylether wie zum Beispiel Chlormethylalkylether und Brommethylalkylether, zum Beispiel Chlormethylmethylether, Chlormethylethylether, Brommethylmethylether, Brommethylethylether.

[0165] Der Halogenmethylether wird bevorzugt mit dem gelösten Mischpolymer gemischt. Wie ein Fachmann jedoch erkennt, kann der Halogenmethylether zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden und das Mischpolymer kann anschließend in dem selben oder einem unterschiedlichen Lösungsmittel gelöst werden. Zusätzlich kann der Halogenmethylether in situ gebildet werden.

[0166] Die Menge an eingesetztem Halogenmethylether variiert in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie der Art des Mischpolymers, dem gewünschten Maß an Halogenmethylierung und den eingesetzten Reaktionsbedingungen. Üblicherweise ist das gewünschte Ausmaß an Halogenmethylierung umso höher, je mehr Halogenmethylether erforderlich ist.

[0167] Das Ausmaß an Halogenmethylierung kann als prozentualer Molgehalt der Halogenmethylierung pro Mol Polymerwiederholungseinheit, die eine aromatische Gruppe enthält, definiert werden. Im Fall von Ethylen-Styrol-Mischpolymer ist das Ausmaß der Halogenmethylierung zum Beispiel der prozentuale Molgehalt der Phenylringe, an welchen eine Halogenmethylgruppe angebracht ist. Für Ethylen-Styrol-Mischpolymere kann der prozentuale Molgehalt von mindestens 1, bevorzugt mindestens 5 bis 80 Prozent oder sogar 100 oder 200 Prozent betragen. Wie ein Fachmann erkennt, weisen einige aromatische Gruppen mehr als einen Halogenmethylgruppensubstituenten auf, wenn das Ausmaß der Halogenmethylierung oberhalb von 100 Prozent liegt.

[0168] Im Allgemeinen ist die Para-Position des Phenylrings am stärksten aktiv und die Meta-Position ist am wenigsten aktiv. Daher tritt die Halogenmethylsubstitution zunächst vor allem in Para-Position des Ethylen-Styrol-Mischpolymers und anschließend in Ortho-Position auf. Sowohl das Ausmaß der Halogenmethylierung als auch die Position der Substitution kann leicht durch NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

[0169] Das Mischpolymer wird bevorzugt mit dem Halogenmethylether in Gegenwart einer katalytischen Menge eines geeigneten Katalysators umgesetzt. Ein geeigneter Katalysator stellt eine Verbindung dar, welche zur Katalysierung der Chlormethylierung effektiv ist, wie zum Beispiel in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 2, Teil 2, S. 659, J. Wiley & Sons, N. Y., 1964, beschrieben. Bevorzugt umfassen solche Katalysatoren milde Lewis-Säurekatalysatoren wie zum Beispiel Zinntetrachlorid, Zinkchlorid und Titaniumtetrachlorid.

[0170] Der spezifische eingesetzte Katalysator ist solange nicht entscheidend, wie der Katalysator die geeignete Aktivität aufweist. Wie ein Fachmann erkennt, ist ein Katalysator, welcher erforderlich sein kann, um so aktiver, je höher das gewünschte Ausmaß an Halogenmethylierung ist. Unter einigen Umständen kann der Katalysator so aktiv sein, dass Vernetzen und/oder Festwerden des Mischpolymers auftreten kann. Während Vernetzen nicht gewünscht ist, kann ein mäßigendes Mittel in einer Menge hinzugefügt werden, die zum Abschwächen der Katalysatoraktivität und zum Vermindern des Vernetzens ausreichend ist. Solche mäßigenden Mittel sind Verbindungen, wie zum Beispiel Ether. Daher mäßigen Ether wie zum Beispiel Alkylether, aromatische Ether und Gemische davon häufig die Katalysatoraktivität. Ein bevorzugter Ether, welcher sich als mäßigendes Mittel effektiv erwiesen hat, ist Diethylether. Die Menge an hinzugefügtem Katalysator variiert in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie dem bestimmten eingesetzten Katalysator, der Art und Menge des Mischpolymers und des umzusetzenden Halogenmethylethers, sowie des gewünschten Ausmaßes an Halogenmethylierung. Im Allgemeinen bestimmt das Molverhältnis von Halogenmethylether zu Katalysator häufig das Ausmaß an Halogenmethylierung sowie die Menge an auftretender Vernetzung. Daher beträgt für die meisten Anwendungen das Molverhältnis von Halogenmethylether zu Katalysator üblicherweise mindestens 5, bevorzugt mindestens 10, stärker bevorzugt mindestens 20. Andererseits beträgt das Molverhältnis von Halogenmethylether zu Katalysator üblicherweise nicht mehr als 1000, bevorzugt nicht mehr als 100, stärker bevorzugt nicht mehr als 50.

[0171] Der Druck und die Temperatur der Halogenmethylierungsreaktion sollten so eingestellt sein, dass die Reaktion wie gewünscht verläuft. Üblicherweise wird die Reaktion bei Umgebungsdruck ausgeführt. Die anderen Drücke können jedoch solange eingesetzt werden, solange die Reaktion nicht gehindert ist. Viele verschiedene Temperaturen können eingesetzt werden. Üblicherweise verläuft die Reaktion langsam, wenn die Temperatur niedrig ist. Andererseits verläuft die Reaktion schneller und kann sogar zu Vernetzen führen, wenn die Temperatur hoch ist. Im Allgemeinen können Temperaturen von mindestens –50°C, bevorzugt mindestens 0°C, stärker bevorzugt –10°C eingesetzt werden. Entsprechend können Temperaturen von weniger als 100, bevorzugt weniger als 50, stärker bevorzugt weniger als 30°C eingesetzt werden.

[0172] Die Reaktion sollte solange fortgesetzt werden, bis das gewünschte Ausmaß an Halogenmethylierung erreicht worden ist. Wie ein Fachmann erkennt, variieren solche Zeiten in Abhängigkeit von dem gewünschten Ausmaß an Halogenmethylierung sowie dem bestimmten eingesetzten Katalysator und den Reaktionsbedingungen. Üblicherweise erfordern höhere Ausmaße an Halogenmethylierung eine längere Reaktionszeit. Allgemeine Reaktionszeiten können jedoch durch Einsetzen von mehr Halogenmethylierungsmittel und/oder mehr aktiven Katalysatoren und/oder höheren Temperaturen vermindert werden. Im Allgemeinen beträgt die Reaktionszeit mindestens 0,5, bevorzugt mindestens 2, stärker bevorzugt mindestens 8 Stunden. Entsprechend beträgt die Reaktionszeit üblicherweise weniger als 72, bevorzugt weniger als 48, stärker bevorzugt weniger als 24 Stunden.

[0173] Das halogenmethylierte Mischpolymer kann durch beliebige geeignete Mittel gewonnen werden. Ein besonders vorteilhaftes Gewinnungsverfahren stellt das Hinzufügen einer abschreckenden Menge an Wasser dar, wenn das gewünschte Ausmaß an Halogenmethylierung erreicht worden ist. Das hinzugefügte Wasser wird bevorzugt bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur und oberhalb des Gefrierpunktes des Wassers bei dem in der Reaktion eingesetzten Druck hinzugefügt.

[0174] Die tatsächliche Menge und Temperatur des Wassers, welches hinzugefügt wird, ist solange nicht wesentlich, solange die Reaktion abgeschreckt wird und eine leicht abtrennbare wässrige Schicht und eine organische Schicht gebildet werden. Die organische Schicht umfasst halogenmethyliertes Mischpolymer und Lösungsmittel. Die zwei Schichten können getrennt werden und das halogenmethylierte Mischpolymer kann anschließend aus der organischen Schicht isoliert und getrocknet werden. Während die Isolierung durch beliebige geeignete Mittel durchgeführt werden kann, stellt Ausfällung ein geeignetes Mittel zur Isolierung dar.

[0175] Die Eigenschaften der halogenmethylierten Harze unterscheiden sich üblicherweise in Abhängigkeit von der Art des Halogens, der Art des Mischpolymers und dem Ausmaß der Halogenmethylierung stark voneinander. Im Allgemeinen scheint Chlormethylierung nur eine geringe Wirkung auf die Glasübergangstempe-

ratur und die thermische Stabilität des Ethylen-Styrol-Mischpolymers aufzuweisen. Zum Beispiel nimmt die Glasübergangstemperatur des Ethylen-Styrol-Copolymers, welches 70 Gewichtsprozent Styrol enthält, von 26,5°C bis 29°C zu, wenn 44 Molprozent der Phenylgruppen chlormethyliert sind, und die thermische Stabilität scheint mit derjenigen des Ausgangsmischpolymers vergleichbar zu sein.

[0176] Sobald das Mischpolymer halogenmethyliert worden ist, können die Halogenmethylgruppen, falls gewünscht, in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden. Die Umwandlung kann in Lösung oder in einer Mischpolymerschmelze in zum Beispiel einem Extruder stattfinden. Zahlreiche Umwandlungen sind möglich. Zum Beispiel kann die Halogenmethylgruppe zum einfachen Vernetzen (durch Reaktion mit einer Lewis-Säure, einem Dinukleophil oder Wasser oder durch Strahlung induziert), zur reaktiven Kompatibilisierung mit anderen Polymeren oder zum Einführen einer Vielzahl von anderen funktionellen Gruppen auf das Polymerrückgrat verwendet werden. Funktionelle Gruppen, in welche die Halogenmethylgruppe umgewandelt werden kann, umfassen zum Beispiel Phosphonium, Ammonium, Sulfonium, Ester, Hydroxyl, Ether, Amin, Phosphin, Thiol, Cyano, Carbonsäure, Amid oder eine funktionelle Gruppe, die sich aus einer Reaktion mit Nukleophilen ableitet, und Gemische davon mit dem Mischpolymer. Eine solche Funktionalisierung von Halogenmethylgruppen ist zum Beispiel in US-Patent Nr. 5,162,445; P. Hodge, "Polymers as Chemical Reagents", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Edition, S. 618–658; und Monthead et al., "Chemical Transformations of Chloromethylated Polystyrene," IMS-Review Macromolecular Chemical Physics, 1988, S. 503–592 beschrieben worden. Solche geeigneten Verfahren können zur Bildung der transformierten Mischpolymere verwendet werden.

Untersuchungsverfahren

[0177] Soweit nicht anderweitig angegeben, sind die folgenden Untersuchungsverfahren einzusetzen: Dichte wird gemäß ASTM D-792 gemessen. Die Proben werden bei Umgebungsbedingungen für 24 Stunden getempert, bevor die Messung durchgeführt wird.

[0178] Schmelzindex (I_2) wird gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C./2,16 kg (formal als "Bedingung (E)" bekannt) gemessen. Es versteht sich, dass für einige Polymere mit niedrigem Molekulargewicht deren Index aufgrund des niedrigen Molekulargewichts nicht durch dieses Verfahren gemessen werden konnte.

[0179] Das Molekulargewicht wird unter Verwendung von Gelpermeations-Chromatographie auf einer Waters 150°C Hochtemperatur-Chromatographieeinheit, welche mit drei Säulen von gemischter Porosität ausgestattet ist (Polymer Laboratories 103, 104, 105 und 106), die bei einer Systemtemperatur von 140°C betrieben wird, bestimmt. Das Lösungsmittel ist 1,2,4-Trichlorbenzol, aus welchem 0,3 Gewichtsprozent Lösungen der Proben zur Injektion hergestellt werden. Die Fließrate beträgt 1,0 ml/Min. und die Injektionsmenge beträgt 100 Mikroliter.

[0180] Die Molekulargewichtsbestimmung wird mittels Polystyrolnormen (aus Polymer Laboratories) mit enger Molekulargewichtsverteilung in Verbindung mit deren Elutionsvolumina abgeleitet. Die äquivalenten Polyethylenmolekulargewichte werden unter Verwendung geeigneter Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol bestimmt (wie von Williams und Word in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Bd. 6, (621) 1968 beschrieben), so dass sich die folgende Gleichung ergibt:

$$M_{Polyethylen} = a \cdot (M_{Polystyrol})^b$$

[0181] In dieser Gleichung ist a = 0,4316 und b = 1,0. Gewichtsgemitteltes Molekulargewicht M_W wird gemäß der folgenden Formel auf übliche Art und Weise berechnet: $M_W = \Sigma W_i \cdot M_i$, wobei W_i und M_i die Gewichtsfraktion bzw. das Molekulargewicht der i-ten Fraktion, die von der GPC-Säule eluiert wird, darstellen.

[0182] Schmelzviskosität wird gemäß dem folgenden Verfahren unter Verwendung eines Brookfield Laboratories DVII + Viskosimeters in Aluminiumprobekammern zum einmaligen Gebrauch bestimmt. Die verwendete Spindel ist eine geeignete Spindel (zum Beispiel eine SC-31 Heisschmelzspindel) für das Messen von Viskositäten im Bereich von 10–100.000 Centipoise. Ein Schneidemesser wird zum Schneiden der Proben in Stücke eingesetzt, die ausreichend klein sind, um in die 1 Zoll breite, 5 Zoll lange Probenkammer zu passen. Die Probe wird in die Kammer gegeben, welche wiederum in ein Brookfield Thermosel eingebracht wird und mit gebogenen Flachrundzangen an Ort und Stelle verschlossen wird. Die Probenkammer weist am Boden eine Kerbe auf, die in den Boden des Brookfield Thermosel passt, um sicherzustellen, dass sich die Kammer nicht beim Einsetzen und Rotieren der Spindel dreht. Die Probe wird auf etwa 300°F erwärmt, wobei zusätzliche Probe solange hinzugefügt wird, bis die geschmolzene Probe bei etwa 1 Zoll unterhalb des oberen Endes der Pro-

benkammer liegt. Das Viskosimetergerät wird abgesenkt und die Spindel wird in die Probenkammer eingetaucht. Das Absenken wird solange fortgeführt, bis sich die Halterungen an dem Viskosimeter in Richtung des Thermosel ausrichten. Das Viskosimeter wird angeschaltet, und auf eine Schergeschwindigkeit eingestellt, welche zu einem Drehmoment im Bereich von 30 bis 60 Prozent führt. Messwerte werden jede Minute für etwa 15 Minuten oder bis sich die Werte stabilisieren, abgelesen, wobei der endgültige Messwert aufgezeichnet wird. Die prozentuale Kristallinität wird durch Differentialrasterkalorimetrie unter Verwendung eines Perkin-Elmer-DSC 7 bestimmt. Die prozentuale Kristallinität kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

Prozentuales C = (A/292 J/g) × 100,

wobei prozentuales C die prozentuale Kristallinität darstellt und A die Wärme der Fusion des Ethylen in Joule pro Gramm (J/g) darstellt.

BEISPIELE

[0183] Allgemein: Alle metallorganischen Reaktionen und Polymerisationen wurden unter einer gereinigten Argon- oder Stickstoffatmosphäre in einer Vacuum Atmospheres-Handschuhbox (glove box) unter Verwendung von Glasgeräten durchgeführt, die zuvor in einem Vakuumofen bei 150°C über Nacht getrocknet wurden. Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und gemäß bekannten Methoden desoxidiert und gereinigt. Alle Liganden und Metallvorläufer wurden gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt, zum Beispiel unter inerten Atmosphärenbedingungen etc. Ethylen/Styrol-Copolymerisationen wurden in einem parallelen Druckreaktor ausgeführt, welcher vollständig in WO 00/09255 und US-Patent Nr. 6,306,658 beschrieben ist.

[0184] Hochtemperatur-Größenausschluss-Chromatographie (auch bekannt als Gelpermeations-Chromatographie, "GPC") wurde unter Verwendung eines automatisierten "Rapid GPC"-Systems, wie in US-Patenten 6,175,409, 6,260,407 und 6,294,388 beschrieben, durchgeführt. Eine Reihe von zwei 30 cm × 7,5 mm linearen Säulen wurde verwendet, wobei eine Säule PLgel 10 um, MixB enthielt und die andere Säule PLgel 5 um, MixC enthielt (erhältlich von Polymer Labs). Das GPC-System wurde unter Verwendung von engen Polystyrolnormen kalibriert. Das System wurde bei einer Fließrate des Elutionsmittels von 1,5 ml/Min und einer Ofentemperatur von 160°C betrieben. o-Dichlorbenzol wurde als Elutionsmittel verwendet. Die Polymerproben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol mit einer Konzentration von etwa 1 mg/ml gelöst. Zwischen 40 µl und 200 µl einer Polymerlösung wurden in das System injiziert. Die Konzentration des Polymers in dem Elutionsmittel wurde unter Verwendung eines Verdampfungslichtstreuungs-Detektors überwacht. Alle erhaltenen Molekulargewichtsergebnisse sind auf lineare Polystyrolnormen bezogen.

[0185] Aufgrund des niedrigen Molekulargewichts der Ethylen-Styrol-Copolymere, die durch das hierin beschriebene Katalysatorsystem erzeugt wurden, ist die erreichbare Auflösung unter Verwendung des Rapid GPC-Systems durch die untere Ausschlussgrenze des Säulenmaterials begrenzt. Da die Molekulargewichte der Produkte, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurden, nahe an oder unterhalb der unteren Ausschlussgrenze der GPC-Säulen liegen, werden das M_W (gewichtsgemitteltes Molekulargewicht) und insbesondere das M_n (zahlengemitteltes Molekulargewicht), welche durch GPC erhalten wurden, überschätzt, während der Polydispersitätsindex (PDI = M_W/M_n) aufgrund der untersten Molekulargewichtsfraktionen unterschätzt wird, welche unterhalb der Größenausschlussgrenze des Säulenmaterials liegen, und etwa zur selben Zeit wie die höheren Molekulargewichtsfraktionen eluieren, welche bei oder leicht oberhalb der unteren Ausschlussgrenze liegen. Das in Tabelle 4b gezeigte M_w und PDI veranschaulicht die Abhängigkeit des gemessenen PDI vom Molekulargewicht. In einigen Ausführungsformen kann dies jedoch nicht der Fall sein.

[0186] Das Verhältnis von Styrol zu Ethylen, welches in die Polymerprodukte eingebracht wurde, und als prozentualer Molgehalt von Styrol, welches in das Polymer eingebracht wurde (prozentualer Molgehalt, in Styrol eingebracht), dargestellt ist, wurde unter Verwendung von ^{1}H NMR-Spektroskopie (unten beschrieben) bestimmt. Der gesamte Styrolgehalt der Polymerprodukte (prozentualer Molgehalt an Gesamtstyrol), einschließlich sowohl dem Styrol, welches in das Ethylen-Styrol-Copolymer eingebracht wurde sowie jedes beliebige Hintergrund-Homopolystyrol (PS) in der Produktprobe wurde unter Verwendung von FTIR-Spektroskopie (lineares Regressionsverfahren, unten beschrieben) bestimmt.

[0187] ^{1}H NMR-Verfahren zur Bestimmung des prozentualen Molgehalts an eingebrachtem Styrol: Das Verhältnis von Styrol zu Ethylen, welches in die Polymerprodukte eingebracht wurde, und welches als prozentualer Molgehalt (Molprozent) von Styrol, welches in das Polymer eingebracht wurde, dargestellt ist, wurde unter Verwendung von ^{1}H NMR-Spektroskopie bestimmt. NMR-Proben wurden als Lösung von 10–40 mg Polymer

in 0,4–0,5 ml eines 50/50 volumenbezogenen Gemisches von 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2 (TCE-d2) und Tetrachlorethylen (Perchlor) hergestellt. In Abhängigkeit von dem speziellen Polymer wurde die Probe bis zur vollständigen Auflösung des Polymers erwärmt. NMR wurde bei einer Temperatur zwischen 20 und 90°C durchgeführt, so dass die Probe vollständig gelöst war. Protonen-NMR-Spektren der Proben wurden auf einem Bruker 300 MHz NMR-Spektrometer erhalten. Unten verwendete Abkürzungen: iS = eingebrachtes Styrol (Styrol, welches in Ethylen-Styrol-Copolymer eingebracht wurde), aPS = ataktisches Homopolystyrol, S = Gesamtstyrol = iS + aPS, E = Ethylen.

DATENUNTERSUCHUNGEN

[0188] Die 1H NMR-Spektren werden unter Verwendung der folgenden Regionen integriert:
Styrol aromatisch = 7,687–6,869 ppm = Region A
Ataktisches Polystyrol aromatisch = 6,869–6,357 ppm = Region B
Vinylregion = 5,95–4,7 ppm = Region D
CH- und CH_2-aliphatisch = 3,212–1,0 ppm = Region E
Methyl = 1,0–0,50 ppm = Region F
Region C = D + E + F

BERECHNUNGEN:

Mol Styrol = N(S) = (Styrolregion A + aPS-Region B)/5

Mole aPS = N(aPS) = (aPS-Region B)/2

Mole Ethylen = N(E) = (RegionC – N(S)·3)/4

N(iS)/N(E) = N(S) – N(aPS)/N(E)

Gew.-% E = N(E)·28/(N(E)·28 + N(S)·104)

Gew.-% S (gesamt) = N(S)·104/(N(E)·28 + N(S)·104)

Gew.-% aPS = N(aPS)·104/(N(E)·28 + N(S)·104)

Gew.-% iS = (N(S) – N(aPS))·104/(N(E)·28 + N(S)·104)

Molprozent iS = (N(iS)/N(E)) + ·100/(1 + (N(iS)/N(E))

N(Vinyl) = Region D/3

Kettenlänge = (N(E) + N(iS))/N(Vinyl)

iS-Einheiten pro Kette = (N(S) – N(aPS))/N(Vinyl)

E-Einheiten pro Kette = N(E)/N(Vinyl)

Durchschnittliches Molekulargewicht (Mn) = iS-Einheiten pro Kette·104 + E-Einheiten pro Kette·28

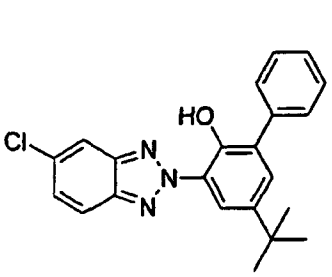
[0189] FTIR-Verfahren zur Bestimmung des gesamten prozentualen Molgehalts an Styrol in dem Produkt: FTIR wurde auf einem Broker Equinox 55 + IR-Scope II im Reflektionsmodus unter Verwendung eines Pike Mapp IR-Zubehörs mit 16 Abtastungen (Scans) durchgeführt. Das Verhältnis von gesamtem Styrol zu Ethylen wurde aus dem Verhältnis der Höhen der Banden bei 4330 cm^{-1} und 1602 cm^{-1} erhalten. Dieses Verfahren wurde unter Verwendung einer Reihe von Ethylen-Styrol-Copolymeren mit einem Bereich von bekanntem Styrolgehalt kalibriert.

[0190] Der gesamte Styrolgehalt der Polymerprodukte (prozentualer Molgehalt an gesamtem Styrol) umfasst sowohl das Styrol, welches in das Ethylen-Styrol-Copolymer eingebracht wurde, als auch beliebiges Hintergrund-Homopolystyrol (PS) in der Produktprobe. Für die Ethylen-Styrol-Copolymerisationsbedingungen, die in den Beispielen 3 und 4 eingesetzt wurden, beträgt der Homopolystyrol-Hintergrund-Anteil weniger als 3,5 Gew.-% (1 Molprozent) und nimmt mit steigender Produktausbeute ab (in Prozent ausgedrückt). Für die Pro-

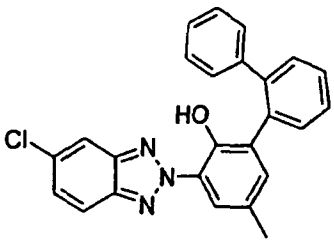
dukte, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurden, die durch ^{1}H NMR untersucht wurden, lag der Homopolystyrol-Gehalt immer unterhalb von 3,5 Gewichtsprozent (zum Beispiel 3,6, Produktausbeute = 82 mg) und üblichererweise unterhalb von 2 Gewichtsprozent für Produktausbeuten oder 100 mg oder mehr.

LIGANDENBEISPIELE

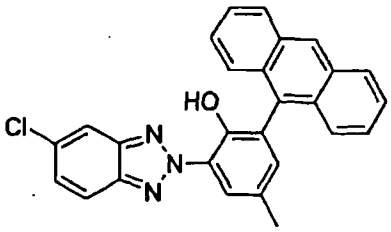
[0191] Die folgenden Liganden werden in einigen dieser Beispiele verwendet:



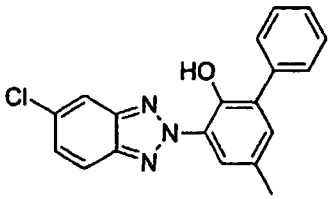
Ligand A



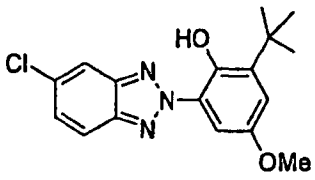
Ligand B



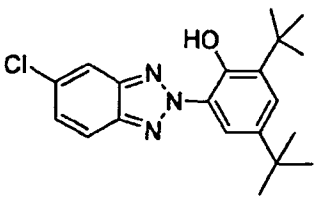
Ligand C



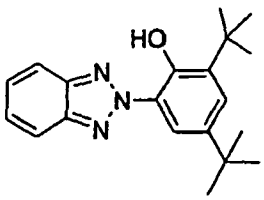
Ligand D



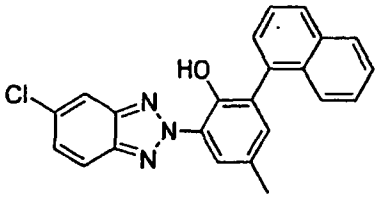
Ligand E



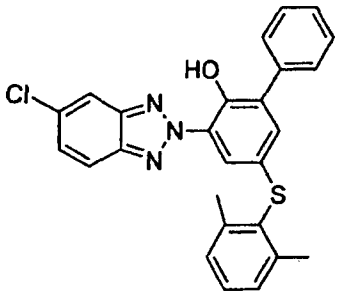
Ligand F



Ligand G



Ligand H



Ligand J

Ligandensynthesebeispiele. Allgemein:

[0192] ^{1}H NMR-Spektren wurden in Bezug auf Ligandenlösung in $CDCl_3$ aufgezeichnet und im Verhältnis zum restlichen Chloroform oder TMS als interner Standard angegeben. Massenspektren wurden durch EI bei 70 eV erhalten. Chromatographie bezieht sich auf Flashchromatographie über Silikagel (230–400 Mesh). Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und gemäß bekannten Methoden gereinigt. Alle Chemikalien wurden mit Ausnahme von 4-tert-Butyl-2-phenylphenol (Avocado), Xantphos und 2-(Di-t-butylphosphino) biphenyl (Strem) und Benzolboronsäure (Lancaster), von Aldrich bezogen.

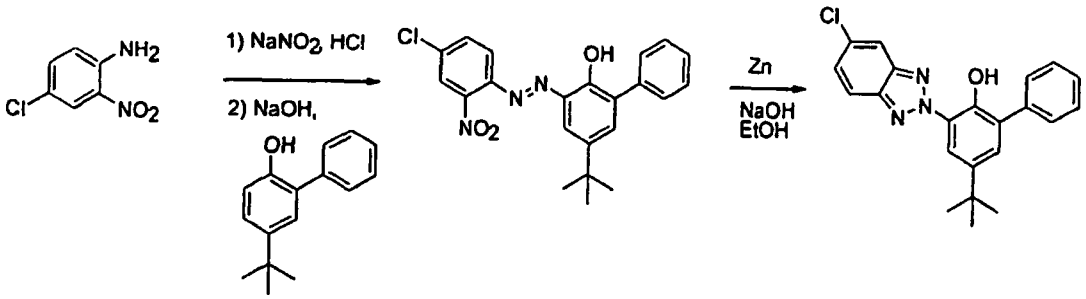
BEISPIEL 1:

SYNTHESE VON LIGANDEN

[0193] Dieses Beispiel beschreibt einen allgemeinen Syntheseweg, der für eine Vielfalt von hierin verwende-

ten Liganden verwendet wurde, wobei die Ausgangsmaterialien soweit erforderlich verändert wurden.

Ligand A:



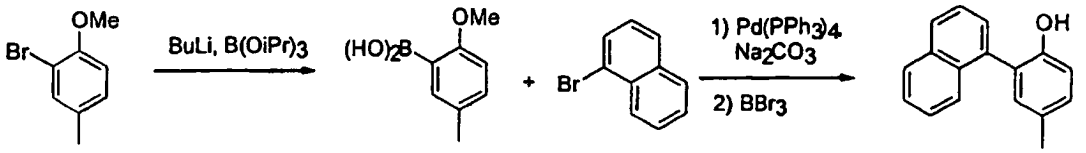
SCHEMA 1: Synthese von Ligand A

[0194] Zu einer Suspension von 4-Chlor-2-nitroanilin (269 mg, 1,6 mmol) in HCl (37 Prozent, 4 mL) wird H_2O (1 mL) und $NaNO_2$ (720 µl einer 2,5 M Lösung in H_2O, 1,6 mmol) bei 0°C hinzugefügt. Nach Umrühren bei Raumtemperatur für 10 Minuten wird die sich ergebende Lösung tropfenweise zu einer Lösung von 4-tert-Butyl-2-phenylphenol (362 mg, 1,6 mmol) und NaOH (2 g, 50 mmol) in H_2O (10 ml) und MeOH (10 ml) bei 0°C hinzugefügt. Ein Niederschlag bildet sich, welcher filtriert wird, nachdem das Hinzufügen beendet ist, in Ethylacetat gelöst wird, mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet wird. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird der Feststoff in einem Gemisch von EtOH (10 ml) und wässriger NaOH (7 ml einer 2 M Lösung in H_2O, 14 mmol) suspendiert. Zn (700 mg, 10,8 mmol) wird hinzugefügt und das sich ergebende Gemisch wird für 30 Min bei 90°C gerührt. Nach der Filtration wird eine Lösung von NH_4Cl in H_2O hinzugefügt, das Gemisch wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Reinigung durch Säulenchromatographie über Silikagel unter Verwendung von Hexanen/Methylenchlorid (10/1) als Elutionsmittel ergibt 145 mg (0,385 mmol, 24 Prozent) des gewünschten Produktes als einen gelben Feststoff. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 11,38 (s, 1H), 8,39 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 7,92 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,87 (d, J = 7 Hz, 1H), 7,64 (dd, J = 1,5 Hz/7 Hz, 2H), 7,50–7,35 (m, 5H), 1,41 (s, 9H). Ein Peak gemäß GC-MS, m/z 377.

[0195] Liganden B, C, D, E, H und J wurden gemäß der Synthesemethode K, die für Ligand A verwendet wurde, hergestellt. Ligand F wurde von Aldrich (CAS-Registrierung # 3864-99-1) bezogen und Ligand G wurde von Lancaster (CAS-Registrierung # 3864-71-7) bezogen.

Synthese von Phenolen mit Arylsubstitution an Position 2

Ligandenvorläufer 1:



SCHEMA 2: Synthese von Ligandenvorläufer 1

[0196] Gemäß Schema 2 wird zu einer Lösung von 2-Brom-4-methylanisol (10 g, 49,7 mmol) in wasserfreiem THF (50 ml) n-Butyllithium (32,6 ml einer 1,6 M Lösung in Hexanen, 52,2 mmol) bei –78°C hinzugefügt. Nach dem Umrühren bei –78°C für 10 Minuten und bei Raumtemperatur für 1 Stunde wird die Lösung wieder auf –78°C abgekühlt, und Trüsopropylborat (12,6 ml, 52,2 mmol) wird langsam hinzugefügt. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur für 1 Stunde umgerührt wurde, wird eine Lösung von NH_4Cl in H_2O hinzugefügt. Das Gemisch wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Ether umkristallisiert, um 5,6 g Boronsäure (33,7 mmol, 68%) als einen weißen Feststoff zu ergeben.

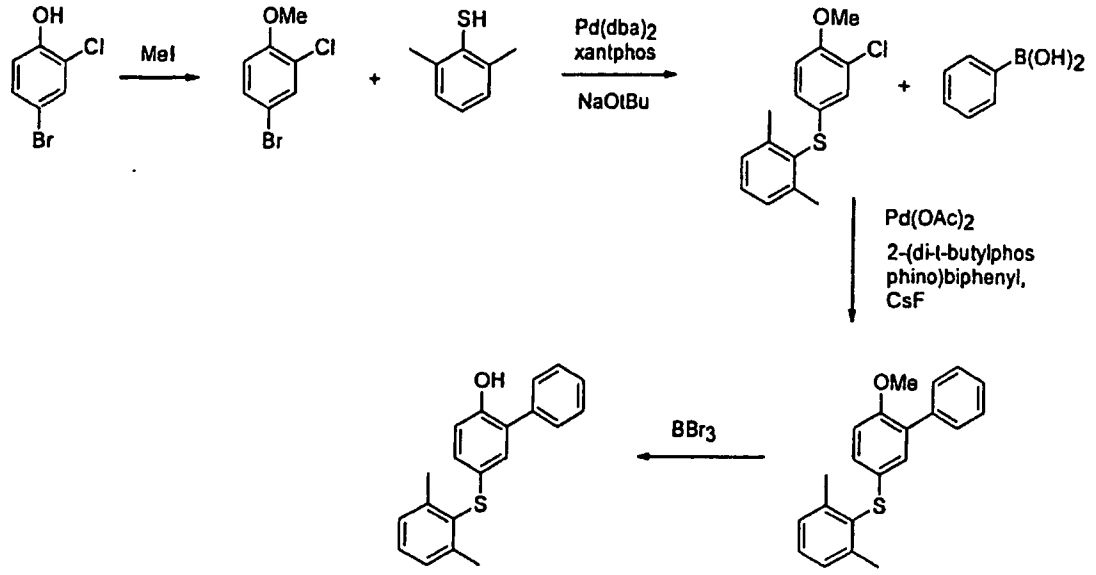
[0197] Unter einer Atmosphäre von Argon wird Na_2CO_3 (10 ml einer 2 M Lösung in H_2O, 20 mmol) zu einer

Lösung der Boronsäure (3,73 g, 22,5 mmol), 1-Bromnaphthalin (5 g, 20 mmol), und $Pd(PPh_3)_4$ (462 mg, 0,4 mmol) in DME (40 ml) hinzufügt. Nach dem Umrühren für 12 Stunden bei 80°C wird Wasser hinzugefügt und das sich ergebende Gemisch wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird 5 g des Rohproduktes erhalten.

[0198] Das Rohprodukt wird anschließend in wasserfreiem Methylenchlorid (30 ml) gelöst und zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung von BBr_3 (24 ml einer 1 M Lösung in Methylenchlorid, 24 mmol) hinzugefügt. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt wurde, wird Kochsalzlösung hinzugefügt. Das Gemisch wird mit Methylenchlorid extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Reinigung durch Säulenchromatographie über Silikagel unter Verwendung von Hexanen/Ethylacetat (10/1) als Elutionsmittel ergibt 3,3 g (14,1 mmol, 71 Prozent) des gewünschten Produktes als einen gelben Feststoff. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7,95 (d, J = 8 Hz, 2H), 7,71 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,62–7,45 (m, 4H), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,11 (s, 1H), 6,98 (d, J = 8 Hz, 1H), 2,39 (s, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 150,9, 134,2, 133,9, 131,8, 131,5, 130,0, 129,7, 128,7, 128,4 (2×), 128,1, 126,7, 126,3, 126,0, 125,7, 115,3, 20,5. Ein Peak gemäß GC-MS, m/z 234.

Synthese von Phenolen mit Variation in Position 2 und 4:

Ligandenvorläufer 2:



SCHEMA 3: Synthese von Ligandenvorläufer 2

[0199] Gemäß Schema 3 wird ein Gemisch von 4-Brom-2-Chlorphenol (4,66 g, 22,45 mmol), Iodmethan (3,1 ml, 50 mmol) und pulverisiertes K_2CO_3 (13,8 g, 100 mmol) in Aceton (20 ml) bei 65°C für 1 Stunde gerührt. Nach der Filtration und der Entfernung des Lösungsmittels werden 4,3 g (19, 4 mmol, 86 Prozent) von 4-Brom-2-chloranisol als ein weißer Feststoff erhalten.

[0200] 4-Brom-2-chloranisol (1 g, 4,52 mmol) plus 2,6-Dimethylbenzolthiol (640 µl, 4,8 mmol) und NaOtBu (770 mg, 8 mmol) werden anschließend zu einer Lösung von $Pd(dba)_2$ (60 mgs, 0,1 mmol) und Xantphos (120 mg, 0,2 mmol) in Toluol (10 ml) hinzugefügt. Nach dem Umrühren des sich ergebenden Gemisches bei 110°C für 3 h wird eine Lösung von NH_4Cl in H_2O hinzugefügt, das Gemisch wird mit Hexanen extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Reinigung durch Säulenchromatographie über Silikagel unter Verwendung von Hexanen/Ethylacetat (10/1) als Elutionsmittel ergibt 1,15 g (4,14 mmol, 92 Prozent) des gewünschten Anisolthioethers als ein gelbes Öl.

[0201] Zu einer Lösung von $Pd(OAc)_2$ (11 mg, 0,05 mmol) und 2-(Di-t-Butylphosphino) biphenyl (30 mg, 0,1 mmol) in THF (3 ml) wird der Anisolthioether (278 mg, 1 mmol), Benzolboronsäure (183 mg, 1,5 mmol) und CsF (456 mgs, 3 mmol) hinzugefügt. Das sich ergebende Gemisch wird bei Raumtemperatur für 16 h, bei 60°C für 4 Stunden gerührt und anschließend filtriert. Reinigung durch Säulenchromatographie über Silicagel unter

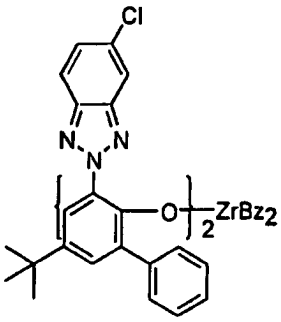
Verwendung von Hexanen/Ethylacetat (20/1) als Elutionsmittel ergibt 293 mg (0,92 mmol, 92 Prozent) des gewünschten 2-Phenyl-substituierten Anisolthioethers als ein gelbes Öl (das Rohprodukt).

[0202] Zu einer Lösung des Rohproduktes in wasserfreiem Methylenchlorid (50 ml) wird BBr_3 (1,5 ml einer 1 M Lösung in Methylenchlorid, 1,5 mmol) hinzugefügt. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt wurde, wird Kochsalzlösung hinzugefügt. Das Gemisch wird mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Reinigung durch Säulenchromatographie über Kieselgel unter Verwendung von Hexanen/Ethylacetat (20/1) als Elutionsmittel ergibt 143 mg (0,47 mmol, 47 Prozent) des gewünschten Produktes als einen gelben Feststoff. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7,53–7,37 (3, 6H), 7,25–7,12 (m, 2H), 6,97 (dd, J = 1,3 Nz/1,3 Hz, 1H), 6,83 (dd, J = 1,3 Nz/1,3 Hz, 2H), 5,12 (s, 1H), 2,48 (s, 6H). Ein Peak gemäß GC-MS, m/z 306.

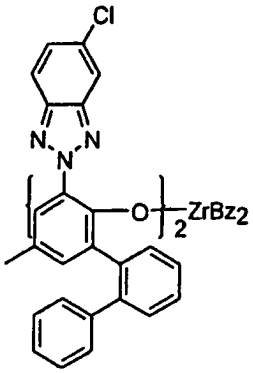
BEISPIEL 2:

SYNTHESE VON METALL-LIGANDEN-KOMPLEXEN

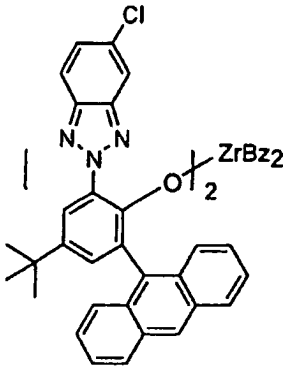
[0203] Die folgenden Komplexe werden hierin hergestellt (Bz = Benzyl = CH_2Ph):



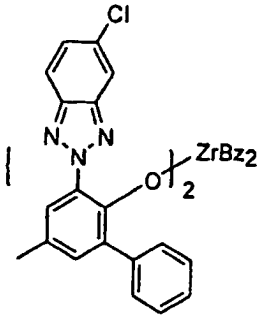
Komplex 1



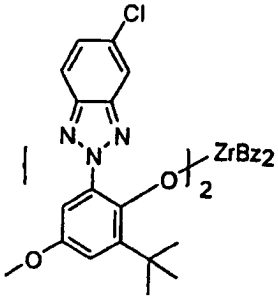
Komplex 2



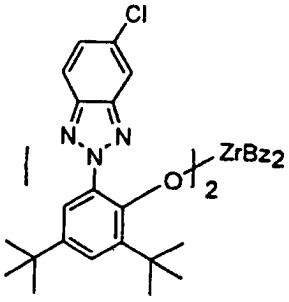
Komplex 3



Komplex 4



Komplex 5



Komplex 6

Komplex 1. Ligand A (630 mg, 1,67 mmol) wurde in C_6D_6 (3 ml) gelöst. Festes $Zr(CH_2Ph)_4$ (380 mg, 0,84 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch wurde auf 60°C für 1 Stunde erwärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der sich ergebende rot-orange Feststoff wurde in siedendes Pentan (15 ml) extrahiert und filtriert. Das Volumen des Filtrats wurde auf 5 ml reduziert und das Filtrat wurde auf –35°C über Nacht abgekühlt. Ein oranger Niederschlag wurde gesammelt, mit kaltem Pentan gewaschen und in Vakuum getrocknet (565 mg, 65 Prozent Ausbeute). ^1H NMR (C_6D_6, 25C): δ 8,50 (s, 2H, OAr), 7,94 (d, 4H, Benzotriazol Ar), 7,69 (s, 2H, OAr oder Benzoltriazol Ar), 7,45 (s, 2H, OAr oder Benzoltriazol Ar), 7,1–7,5 (Überlappen von m, 10H, CH_2Ph), 6,2–6,7 (m, 10H, Ph), 2,4 (dd, $Zr(CH_2Ph)$, 1,28 (s, 18H, tBu).

Komplex 2: Auf ähnliche Art und Weise wie für Komplex 1 beschrieben, wurde Komplex 2 aus Ligand B (77 mg, 0,19 mmol) und $Zr(CH_2Ph)_4$ (46 mg, 0,10 mmol) hergestellt. ^1H NMR-Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Formel überein.
Komplex 3: Auf ähnliche Art und Weise wie für Komplex 1 beschrieben, wurde Komplex 3 aus Ligand C (88 mg, 0,20 mmol) und $Zr(CH_2Ph)_4$ (46 mg, 0,10 mmol) hergestellt. ^1H NMR-Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Formel überein.
Komplex 4: Auf ähnliche Art und Weise wie für Komplex 1 beschrieben, wurde Komplex 4 aus Ligand D (71 mg, 0,21 mmol) und $Zr(CH_2Ph)_4$ (48 mg, 0,11 mmol) hergestellt. ^1H NMR-Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Formel überein.
Komplex 5: Auf ähnliche Art und Weise wie für Komplex 1 beschrieben, wurde Komplex 5 aus Ligand E (75 mg, 0,23 mmol) und $Zr(CH_2Ph)_4$ (58 mg, 0,13 mmol) hergestellt. ^1H NMR-Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Formel überein.
Komplex 6: Auf ähnliche Art und Weise wie für Komplex 1 beschrieben, wurde Komplex 6 aus Ligand F (371 mg, 1,04 mmol) und $Zr(CH_2Ph)_4$ (225 mg, 0,50 mmol) hergestellt. ^1H NMR-Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Formel überein.

BEISPIELE 3–4:

ETHYLEN-STYROL-COPOLYMERISATIONSVERSUCHE

[0204] Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem parallelen Druckreaktor (welcher in dem oben zitierten Patent und den Patentanmeldungen beschrieben ist), der sich innerhalb eines Trockenschrankes mit inerter Atmosphäre befindet, ausgeführt. Das Vormischen des Metall-Ligandenkomplexes oder der Zusammensetzung mit Alkyl-(Gruppe 13-Reagenz) und Aktivierungsmittellösung wurde in einer Anordnung von 1 ml-Fläschchen, die angrenzend an den parallelen Druckreaktor in dem Trockenschrank mit inerter Atmosphäre positioniert sind, durchgeführt. Ein Flüssigkeitsverteilungsroboter wurde zum Hinzufügen/Entfernen von Flüssigkeiten zu/aus den 1 ml-Fläschchen und zum Injizieren von Lösungen und flüssigen Reagenzien in den parallelen Druckreaktor verwendet.

[0205] Herstellung des Polymerisationsreaktors vor der Injektion der Katalysatorzusammensetzung: Ein vorgewogener Glassfläschcheneinsatz und eine Rührschaufel zum einmaligen Gebrauch wurden in jedes Reaktionsgefäß des Reaktors angebracht. Der Reaktor wurde anschließend verschlossen, 0,1 ml einer 0,02 M Lösung in Toluol desselben Gruppe 13-Reagenzes, welches für jedes Beispiel als das "Prämixalkyl" verwendet wurde, und anschließend 3,8 ml Toluol wurden über ein Ventil in jedes Druckreaktionsgefäß injiziert. Die Temperatur wurde anschließend auf 110°C eingestellt, und die Rührgeschwindigkeit wurde auf 800 Upm eingestellt und das Gemisch wurde mit Ethylen bei 100 psi Druck behandelt. Ein Ethylendruck von 100 psi in der Druckkammer und die Temperatureinstellung wurden durch Kontrolle mittels eines Computers bis zum Ende des Polymerisationsversuches beibehalten.

[0206] Herstellung der Prämixalkyl- und Aktivierungsmittel-Stammlösungen: Die Aktivierungsmittellösung ist eine 2,5 mM Lösung von $[PhNMe_2H]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$ (N,N'-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, "ABF20") in Toluol, welches auf etwa 85°C zum Auflösen des Reagenzes erwärmt wurde, oder eine 2,5 mM Toluollösung von $[PhN((CH_2)_{n''}CH_3)_2H]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$ (wobei n" 14, 16 oder 18 ist, in Tabelle 2a als $[PhNR_2H]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$) oder als eine 7,5 mM Toluollösung von $B(C_6F_5)_3$ gezeigt. Die vorgemischte Alkyl-("Gruppe 13-Reagenz") Lösung ist entweder eine 0,050 M Lösung eines Akzo-Nobel-Polymethylaluminoxan-verbesserten Verfahrens (PMAO-IP) oder eine 0,050 M Lösung eines Akzo-Nobel-modifizierten Methylaluminoxan-3A (MMAO) oder eine 0,20 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H). Alle "Gruppe 13-Reagenz"-Lösungen waren Lösungen in Toluol. Siehe auch WO 02/02577 zur Aktivierungsmittelsynthese in Beispielen 3.7, 3.8, 3.9 und 3.11.

[0207] Polymerisation: Nach Injektion von Lösungen in das Druckreaktorgefäß (unten beschrieben) ließ man die Polymerisationsreaktionen bei 110°C Polymerisationstemperatur für die in Tabellen 1b, 2b, 3b und 4b gezeigte Zeit (für jedes Beispiel als "Laufzeit" gezeigt) andauern, währenddessen die Temperatur und der Druck auf ihren voreingestellten Stufen durch Regulierung mittels Computer gehalten wurden. Die Polymerisationszeiten betrugen weniger als die maximale gewünschte Polymerisationsreaktionszeit oder die Zeit, die für eine vorher festgelegte Menge an zu verbrauchendem Ethylengas in der Polymerisationsreaktion benötigt wird. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktion durch Hinzufügen eines Überdrucks von Kohlendioxid, welches in den Reaktor gegeben wurde, gedämpft.

[0208] Produktverarbeitung: Nach der Polymerisationsreaktion wurde der Gefäßeinsatz, der das Polymerpro-

dukt und das Lösungsmittel enthält, aus der Druckkammer entfernt und aus dem Trockenschrank mit Inertatmosphäre entfernt, und die flüchtigen Komponenten wurden unter Verwendung eines Zentrifugenvakuumverdampfers entfernt. Nachdem der größte Teil der flüchtigen Komponenten entfernt worden war, wurde der Inhalt des Gefäßes gründlich in einem Vakuumofen bei 75°C getrocknet. Das Gefäß wurde anschließend zur Bestimmung der Ausbeute des Polymerproduktes gewogen.

[0209] Das Polymerprodukt wurde anschließend durch Schnell-GPC, wie oben zur Bestimmung des Molekulargewichtes des hergestellten Polymers beschrieben, und durch FTIR-Spektroskopie zur Bestimmung des Styrolgehaltes untersucht. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich unter Verwendung von ^{1}H NMR-Spektroskopie auf Styroleinbau und Gehalt an endständigen Vinylgruppen untersucht.

BEISPIEL 3:

ETHYLEN-STYROL-COPOLYMERISATION UNTER VERWENDUNG VON METALL-LIGANDEN-KOMPLEXEN:

[0210] 12 Polymerisationsreaktionen wurden mit verschiedenen Metall-Liganden-Komplexen für die Copolymerisation von Ethylen und Styrol ausgeführt. Für die folgenden Beschreibungen sind die Volumina der Reagenzlösungen, die zu dem 1 ml-Gefäß und dem vorher unter Druck gesetzten Polymerisationsreaktionsgefäß hinzugefügt wurden, in Tabellen 1a und 2a gezeigt. Polymerisationsergebnisse und Produktdaten sind in Tabellen 1b und 2b gezeigt.

[0211] Injektion von Lösungen in das Druckreaktorgefäß (nach "Herstellung des Polymerisationsreaktors" und kurz vor "Polymerisation") für Beispiel 3.1–3.12: Zunächst wird eine geeignete Menge ("Prämixalkyl-Volumen") der 0,050 M Gruppe 13-Reagenzlösung (zum Beispiel 0,040 ml von 0,050 M Lösung von PMAO-IP für Beispiel 3.1) in ein 1 ml-Gefäß gegeben. Anschließend wurde die geeignete Menge der Toluollösung des Metall-Liganden-Komplexes ("Komplexvolumen") zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt (zum Beispiel 0,080 ml einer 5 mM Lösung (0,40 µmol) von Komplex 1 für Beispiel 3.1). Dieses Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 1 Minute gehalten, währenddessen 0,420 ml Styrol und anschließend direkt 0,380 ml Toluol in das vorher unter Druck gesetzte Reaktionsgefäß injiziert wurden. Anschließend wurde eine geeignete Menge ("Aktivierungsmittelvolumen") der Aktvierungsmittellösung (zum Beispiel 0,176 ml einer 2,5 ml Toluollösung (0,44 µmol) von N,N'-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ("ABF20") für Beispiel 3.1) zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt.

[0212] In Beispiel 3.6 wurde 0,40 ml Toluol vor dem Hinzufügen der anderen Reagenzien zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt, wodurch das Gesamtvolumen des Inhalts des 1 ml Gefäßes nach Hinzufügen des Prämixalkyls, des Komplexes und der Aktivierungsmittellösungen 0,724 ml betrug. In Beispiel 3.12 wurde 0,185 ml Toluol vor dem Hinzufügen der anderen Reagenzien zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt, wodurch das Gesamtvolumen des Inhalts des 1 ml-Gefäßes nach Hinzufügen des Prämixalkyls, des Komplexes und der Aktivierungsmittellösungen 0,370 ml betrug. Nach 30 Sekunden wurde ein geeignetes Volumen (das "Injektionsvolumen", als das Gesamtvolumen des Inhalts des 1 ml-Gefäßes, multipliziert mit dem "Injektionsanteil" berechnet) aus dem 1 ml-Gefäß abgezogen und in das vorher unter Druck gesetzte Reaktionsgefäß injiziert (zum Beispiel entspricht dies in Beispiel 3.1 einem Gesamtvolumen von 0,296 ml multiplizier mit einem "Injektionsanteil" von 0,25, wodurch ein Injektionsvolumen von 0,074 ml bereitgestellt wird, das 0,10 µmol des Komplexes entspricht), und anschließend wurde sofort etwa 0,7 ml Toluol in das vorher unter Druck gesetzte Polymerisationsreaktionsgefäß injiziert, um das Gesamtvolumen in dem vorher unter Druck gesetzten Reaktionsgefäß auf 5,5 ml zu bringen. Die Polymerisation und die Produktverarbeitung wurden anschließend wie oben beschrieben durchgeführt.

BEISPIEL 4:

HERSTELLUNG VON LIGANDEN/METALL-ZUSAMMENSETZUNGEN UND ETHYLEN/STYROL-COPOLYMERISATEN UNTER VERWENDUNG VON LIGANDEN/METALL-ZUSAMMENSETZUNGEN

[0213] Für die folgenden Beschreibungen sind die Volumina der Reagenzlösungen, die zu dem 1 ml-Gefäß und zu dem vorher unter Druck gesetzten Polymerisationsreaktionsgefäß hinzugefügt wurden, in Tabellen 3a und 4a gezeigt. Polymerisationsergebnisse und -produktdaten sind in Tabellen 3b und 4b gezeigt.

[0214] In situ-Herstellung von Metall-Liganden-Zusammensetzungen: Stammlösungen wurden wie folgt hergestellt: Die "Metallvorläuferlösung" ist eine 10 mM Lösung von $Zr(CH_2PH)_4$ oder $Hf(CH_2Ph)_4$ oder $Zr(NMe_2)_4$

oder Hf $(NMe_2)_4$ in Toluol. Die "Ligandenlösungen" sind 25 mM Lösungen der repräsentativen Liganden in Toluol (0,80 µmol), welche in einer Anordnung von 1 ml-Gefäßen durch Verteilen von 0,032 ml einer 25 mM Ligandenlösung (0,80 µmol) in ein 1 ml-Gefäß hergestellt wurde. Zu jedem 1 ml-Gefäß, das Liganden-/Toluollösung enthält, wurde 0,040 ml der Metallvorläuferlösung (0,40 µmol) hinzugefügt, um die Metall-Liganden-Kombinationslösung zu bilden.

[0215] In Beispielen 4.1–4.4 und 4.6–4.9 wurden die Reaktionsgemische auf 70°C für 1 Stunde erwärmt, wonach die Produkte auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Vor dem Hinzufügen von Alkylierungs- und Aktivierungsmittellösung wurde das Volumen der Metall-Liganden-Kombinationslösung (welche aufgrund der Lösungsmittelverdunstung reduziert war) gemessen, und dieses "anfängliche Lösungsmittelvolumen" wurde in darauffolgenden Berechnungen des Gesamtvolumens des Gefäßinhalts und des "Injektionsvolumens" verwendet. In Beispielen 4.3 und 4.4 wurde in diesem Stadium zusätzlich 0,10 ml Toluol zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt.

[0216] In Beispielen 4.5 und 4.10 wurden die Reaktionsgemische auf 80°C für 1,5 Stunden erwärmt, wonach die Produkte auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Reaktionsgemische wurden anschließend vollständig durch Einblasen eines Argonstroms über das 1 ml-Gefäß getrocknet. Vor dem Hinzufügen der Prämixalkyl (Gruppe 13)-Reagenzlösung und der Aktivierungsmittellösung wurde ein Volumen von Toluol (in Tabelle 3a als "anfängliches Lösungsmittelvolumen" gezeigt) zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt, das die Metall-Liganden-Kombinationslösung enthält. Dieses "anfängliche Lösungsmittelvolumen" wurde in anschließenden Berechnungen des Gesamtvolumens des Gefäßinhalts und des "Injektionsvolumens" verwendet.

[0217] Injektion von Lösungen in das Druckreaktorgefäß (nach "Herstellung des Polymerisationsreaktors" und unmittelbar vor der "Polymerisation") in Beispielen 4.1–4.10: Zu der Liganden-Metall-Zusammensetzung wurde ein Volumen (in Tabelle 3a oder 4a für jedes Beispiel gezeigt) einer 500 mM Lösung von 1-Octen in Toluol hinzugefügt. Anschließend wurde eine geeignete Menge der Gruppe 13-Reagenzlösung (in Tabelle 3a oder 4a für jedes Beispiel gezeigt) zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt. Das Gemisch wurde entweder für 1 Minute in Beispielen 4.1–4.4 und 4.6–4.9 oder für 10 Minuten in Beispielen 4.5 und 4.10 bei Raumtemperatur gehalten, währenddessen 0,420 ml Styrol und unmittelbar anschließend 0,380 ml Toluol in das vorher unter Druck gesetzte Reaktionsgefäß injiziert wurden. Anschließend wurde eine geeignete Menge der "Aktivierungsmittellösung" (in Tabelle 3a oder 4a für jedes Beispiel gezeigt) zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt. Nach einer Wartezeit von 30 Sekunden wurde ein Anteil (der in Tabelle 3a oder 4a gezeigte "Injektionsanteil") des Gesamtvolumens des Inhalts des 1 ml-Gefäßes (das "Injektionsvolumen") und unmittelbar im Anschluss etwa 0,7 ml Toluol in das vorher unter Druck gesetzte Reaktionsgefäß injiziert, um das Gesamtlösungsvolumen in dem vorher unter Druck gesetzten Reaktionsgefäß auf 5,5 ml zu bringen. Die Polymerisation und die Produktverarbeitung wurden anschließend wie oben beschrieben durchgeführt.

Tabelle 1a: Ethylen-Styrol-Copolymerisationsuntersuchungen unter Verwendung isolierter Komplexe: Lösungsmittel-Prämix und Injektionseinzelheiten

Beispiel #	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**
Komplex #	1	3	3	2	2	6
Komplexlösungs-konzentration (M)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004
Komplexvolumen (ml)	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	0,100
µmol Komplex, der zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Prämixalkyl (Gruppe 13)-Reagenz	PMAO-IP	PMAO-IP	PMAO-IP	PMAO-IP	MMAO	PMAO-IP
Prämixalkyl-Volumen (ml)	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,048
Prämixalkyl-/Zr-Verhältnis	5 / 1	5 / 1	5 / 1	5 / 1	5 / 1	6 / 1
Aktivierungsmittel	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20
Aktivierungsmittelvolumen (ml)	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176
Aktivierungsmittel/Zr-Verhältnis	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1
Injektionsanteil	0,25	0,25	0,125	0,125	0,125	0,0075
Injektionsvolumen (ml)	0,074	0,074	0,037	0,037	0,037	0,005

Beispiel #	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,003

Tabelle 1b: Ethylen-Styrol-Copolymerisationsuntersuchungen unter Verwendung isolierter Komplexe: Polymerisationseinzelheiten und Ergebnisse

Beispiel #	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**
Komplex #	1	3	3	2	2	6
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,003
Laufzeit (Minuten)	10,7	3,1	5,5	9,2	4,1	10,0
Polymerausbeute (mg)	202	148	124	140	166	82
Aktivität (mg Polymer pro µmol pro Minute)	188	479	454	305	815	2717
Molprozent, welches durch ^{1}H NMR in Styrol eingearbeitet wurde	11,1	10,0	9,4	9,8	11,1	4,9
Durchschnittliche # Styroleinheiten pro Kette (durch ^{1}H NMR)	2,5	1,3	1,2	1,3	1,5	1,3
Durchschnittliche # Ethyleneinheiten pro Kette (durch ^{1}H NMR)	20	12	12	12	12	25
Durchschnittliche # Monomereinheiten pro Kette (durch ^{1}H NMR)	22	13	13	13	13	27
Mn durch ^{1}H NMR	810	460	450	460	480	840

Beispiel #	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**
Verhältnis von Methyl-/ Vinyl-Regionintegrationen (^{1}H NMR)	1,0	0,9	0,8	0,9	0,9	1,1
Molprozent Gesamtstyrol durch FTIR (lineare Regression)	12,9	12,3	11,2	12,3	13,1	6,2
$M_g \times 10^{-3}$ (durch GPC)	3,4	2,4	2,5	3,0	3,0	2,2
M_g/M_n (durch GPC)	1,5	1,4	1,4	1,4	1,5	1,3

Tabelle 2a: Ethylen-Styrol-Copolymerisationsexperimente unter Verwendung isolierter Komplexe: Lösungs-Prämix und Injektionseinzelheiten

Beispiel #	**3.7**	**3.8**	**3.9**	**3.10**	**3.11**	**3.12**
Komplex #	1	3	2	1	4	5
Komplexlösungs-konzentration (M)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004
Komplexvolumen (ml)	0,080	0,080	0,080	0,050	0,050	0,050
µmol Komplex, der zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,40	0,40	0,40	0,25	0,25	0,20
Prämixalkyl- (Gruppe 13)-Reagenz	PMAO-IP	PMAO-IP	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO
Prämixalkyl-Volumen (ml)	0,040	0,040	0,040	0,025	0,025	0,025

Beispiel #	**3.7**	**3.8**	**3.9**	**3.10**	**3.11**	**3.12**
Prämixalkyl-/Zr-Verhältnis	5 / 1	5 / 1	5 / 1	5 / 1	5 / 1	5 / 1
Aktivierungsmittel	$[PhNR_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$	$[PhNR_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$	$[PhNR_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$	$B(C_6F_5)_3$	$[PhNR_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$	$B(C_6F_5)_3$
Aktivierungsmittel-volumen (ml)	0,176	0,176	0,176	0,110	0,110	0,110
Aktivierungsmittel-/Zr-Verhältnis	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	3,3 / 1	1,1 / 1	3,3 / 1
Injektionsanteil	0,125	0,125	0,125	0,40	0,40	0,063
Injektionsvolumen (ml)	0,037	0,037	0,037	0,074	0,074	0,023
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,050	0,050	0,050	0,10	0,10	0,013

Tabelle 2b: Ethylen-Styrol-Copolymerisationsversuche unter Verwendung isolierter Komplexe

Beispiel #	**3.7**	**3.8**	**3.9**	**3.10**	**3.11**	**3.12**
Komplex #	1	3	2	1	4	5
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,050	0,050	0,050	0,10	0,10	0,013
Laufzeit (Minuten)	5,6	6,1	2,7	5,0	3,9	5,7
Polymerausbeute (mg)	225	122	193	219	232	154

Beispiel #	**3.7**	**3.8**	**3.9**	**3.10**	**3.11**	**3.12**
Aktivität (mg Polymer pro µmol Zr pro Minute)	797	396	1428	438	589	2140
Molprozent Gesamtstyrol durch FTIR (lineare Regression)	14,0	11,4	14,0	13,4	14,8	4,8
M_g durch GPC				2700	2500	3000
PDI durch GPC				1,2	1,2	1,2

Tabelle 3a: In situ-Herstellung von Zirconiummetall-Ligandenzusammensetzungen und Lösungs-Prämix und Injektionseinzelheiten.

Beispiel #	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**
Metallvorläufer	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(NMe_2)_4$
Ligand	Ligand D	Ligand C	Ligand E	Ligand G	Ligand C
Metallvorläuferlösungs-konzentration (M)	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Metallvorläufer-volumen (ml)	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040
µmol Metall, welches zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ligandenlösungs-konzentration (M)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Ligandenlösungs-volumen (ml)	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032

Beispiel #	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**
µmol Ligand, der zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080
Komplexierungszeit	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde	1,5 Stunden
Komplexierungs-temperatur	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	80 °C
Lösungsmittel-volumenverlust aufgrund von Verdunstung	0,030	0,030	0,030	0,030	0,080
Volumen an Lösungsmittel, welches zu dem Gefäß hinzugefügt wurde (ml)	0	0	0,100	0,100	0,070
Anfängliches Lösungsmittel-volumen (ml)	0,050	0,050	0,150	0,150	0,070
Volumen von 0,5 M 1-Octen-lösung, welches zu dem Gefäß (ml) hinzugefügt wurde	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
Prämixalkyl- (Gruppe 13)-Reagenz	MMAO	MMAO	MMAO	PMAO-IP	DIBAL-H
Prämixalkyl-Konzentration (M)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,20
Prämixalkyl-Volumen (ml)	0,048	0,048	0,048	0,048	0,060
Prämixalkyl-/Zr-Verhältnis	6 / 1	6 / 1	6 / 1	6 / 1	30 / 1
Aktivierungsmittel (2,5 mM)	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20
Aktivierungsmittel-volumen (ml)	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176

Beispiel #	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**
Aktivierungsmittel-/Zr-Verhältnis	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1
Injektionsanteil	0,050	0,050	0,025	0,025	0,25
Injektionsvolumen (ml)	0,015	0,015	0,010	0,010	0,083
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,020	0,020	0,010	0,010	0,10

Tabelle 3b: Ergebnisse der Ethylen-Styrol-Copolymerisationen unter Verwendung von Zirkoniummetall-Liganden-Zusammensetzungen.

Beispiel #	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**
Metallvorläufer	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(CH_2Ph)_4$	$Zr(NMe_2)_4$
Ligand	Ligand D	Ligand C	Ligand E	Ligand G	Ligand C
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,020	0,020	0,010	0,010	0,10
Laufzeit (Minuten)	15,0	3,6	2,3	1,5	3,1
Polymerausbeute (mg)	105	128	211	141	108
Aktivität (mg Polymer pro µmol Zr pro Minute)	348	1801	9183	9200	347
Molprozent, welches durch ^1H NMR in Styrol eingebracht wurde	10,3	10,1	---	---	---

Beispiel #	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**
Molprozent Gesamtstyrol durch FTIR (lineare Regression)	12,1	12,8	8,2	6,6	13,7
M_g durch GPC	3200	2400	3600	2600	
M_g/M_n durch GPC	1,2	1,2	1,3	1,2	

Tabelle 4a: In situ-Herstellung von Hafniummetall-Ligandenzusammensetzungen und Lösungs-Prämix und Injektionseinzelheiten

Beispiel #	**4.6**	**4.7**	**4.8**	**4.9**	**4.10**
Metallvorläufer	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(NMe_2)_4$
Ligand	Ligand D	Ligand C	Ligand E	Ligand G	Ligand C
Metallvorläuferlösungs-konzentration (M)	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Metallvorläufer-volumen (ml)	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040
µmol Metall, welches zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ligandenlösungs-konzentration (M)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Ligandenlösungs-volumen (ml)	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
µmol Ligand, welcher zu dem 1 ml-Gefäß hinzugefügt wurde	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080

Beispiel #	**4.6**	**4.7**	**4.8**	**4.9**	**4.10**
Komplexierungszeit	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde	1,5 Stunden
Komplexierungs-temperatur	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	80 °C
Lösungsmittelvolumen-verlust aufgrund von Verdunstung	0,030	0,030	0,030	0,030	0,080
Volumen an Lösungsmittel, welches zu dem Gefäß hinzugefügt wurde (ml)	0	0	0	0	0,070
Anfängliches Lösungsmittel-volumen (ml)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,070
Volumen 0,5 M 1-Octen-lösung, welches zu dem Gefäß (ml) hinzugefügt wurde	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
Prämixalkyl- (Gruppe 13)-Reagenz	MMAO	MMAO	MMAO	PMAO-IP	DIBAL-H
Prämixalkyl-Konzentration (M)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,20
Prämixalkyl-Volumen (ml)	0,048	0,048	0,048	0,048	0,060
Prämixalkyl-/Zr-Verhältnis	6 / 1	6 / 1	6 / 1	6 / 1	30 / 1
Aktivierungsmittel (2,5 mM)	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20	ABF20
Aktivierungsmittel-volumen (ml)	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176
Aktivierungsmittel-/Zr-Verhältnis	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1

Beispiel #	**4.6**	**4.7**	**4.8**	**4.9**	**4.10**
Injektionsanteil	0,25	0,25	0,25	0,05	0,50
Injektionsvolumen (ml)	0,075	0,075	0,075	0,015	0,165
µmol Zr, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,10	0,10	0,10	0,020	0,20

Tabelle 4b: Ergebnisse der Ethylen-Styrol-Copolymerisationen unter Verwendung von Hafniummetall-Ligandenzusammensetzungen.

Beispiel #	**4.6**	**4.7**	**4.8**	**4.9**	**4.10**
Metallvorläufer	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(CH_2Ph)_4$	$Hf(NMe_2)_4$
Ligand	Ligand D	Ligand C	Ligand E	Ligand G	Ligand C
µmol Hf, welches in den Reaktor injiziert wurde	0,10	0,10	0,10	0,020	0,20
Laufzeit (Minuten)	15,0	15,0	3,8	15	15
Polymerausbeute (mg)	61	84	194	70	97
Aktivität (mg Polymer pro µmol Hf pro Minute)	41	56	506	230	32
Prozentualer Molgehalt Gesamtstyrol durch FTIR (lineare Regression)	8,2	5,0	2,6	3,4	5,6
M_g durch GPC	6800	3200	8000	5500	
M_g/M_n durch GPC	1,5	1,2	1,6	1,4	

[0218] Wie oben beschrieben, stellen Ausführungsformen der Erfindung eine Anzahl geeigneter Herstellungsartikel bereit, einschließlich Wachse, Schmiermittel, Zusatzmittel, Verarbeitungshilfsmittel etc., sind jedoch nicht auf diese eingeschränkt. Die Wachse können zur Formulierung von Farben und Beschichtungen,

Druckfarben, Kohlepapier, Phototonern, Bau- und Konstruktionsmaterialien, Formentrennmitteln, Schmelzklebern, Kerzen verwendet werden. Die Wachse können auch zur Holzverarbeitung, Metallverarbeitung, Pulvermetallurgie und -sinterung, Wachsmodellierung, Größenbestimmung, Pflanzenschutz usw. verwendet werden.

Patentansprüche

1. Herstellungsartikel, umfassend:
ein lineares Copolymer aus Ethylen und vinylaromatischem Monomer mit einem Molekulargewicht von weniger als 15 000, wobei das Copolymer durch ein Rückgrad charakterisiert ist, das eine erste und zweite terminale Endgruppe aufweist, wobei die erste terminale Endgruppe eine Methylgruppe ist und wobei die zweite terminale Endgruppe eine Vinylgruppe ist, wobei das Verhältnis der terminalen Methylgruppe zu der terminalen Vinylgruppe im Bereich von 0,8:1 bis 1:0,8 liegt.

2. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei das Rückgrat des Copolymers im Wesentlichen frei von einer Vinylidengruppe ist.

3. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei der Artikel ein Wachs ist.

4. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei der Artikel ein Schmelzkleber ist.

5. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei der Artikel ein elektrostatischer Toner ist.

6. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei der Artikel ein Gleitmittel ist.

7. Herstellungsartikel nach Anspruch 1, wobei das Copolymer eine funktionelle Gruppe umfasst.

8. Herstellungsartikel nach Anspruch 7, wobei die funktionelle Gruppe eine Halogen-, Hydroxyl-, Anhydrid-, Amin-, Amid-, Carbonsäure-, Ester-, Ether- oder Nitrilgruppe ist.

9. Verfahren zum Funktionalisieren eines Polymers, umfassend:
Erhalten eines linaren Copolymers aus Ethylen und vinylaromatischem Monomer mit einem Molekulargewicht von weniger als 15 000, wobei das Copolymer durch ein Rückgrat charakterisiert ist, das eine erste und zweite terminale Endgruppe aufweist, wobei die erste terminale Endgruppe eine Methylgruppe ist, und wobei die zweite terminale Endgruppe eine Vinylgruppe ist, wobei das Verhältnis der terminalen Methylgruppe zu der terminalen Vinylgruppe 0,8:1 bis 1:0,8 beträgt; und Bewirken einer Funktionalisierung der Vinylgruppe zur Herstellung eines funktionalisierten Copolymers.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Funktionalisierung Chlorierung ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Funktionalisierung Epoxidation ist.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Funktionalisierung Oxidation ist.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Funktionalisierung Carboxylierung ist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Funktionalisierung Sulfonierung ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen