



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000112236B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 112236 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.11.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 4/642, 10/00, C07F 17/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

944480

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

27.09.1994

(24) Alkupäivä - Löpdag

27.09.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

30.03.1995

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

29.09.1993 DE 4333128 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Targor GmbH, Rheinstrasse 4G, 55119 Mainz, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Winter, Andreas, Taunusblick 10, 61479 Glashütten, SAKSA, (DE)

2 •Spaleck, Walter, Sulzbacher Strasse 63, 65835 Liederbach, SAKSA, (DE)

3 •Bachmann, Bernd, Kreuzheck 4, 65817 Eppstein, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

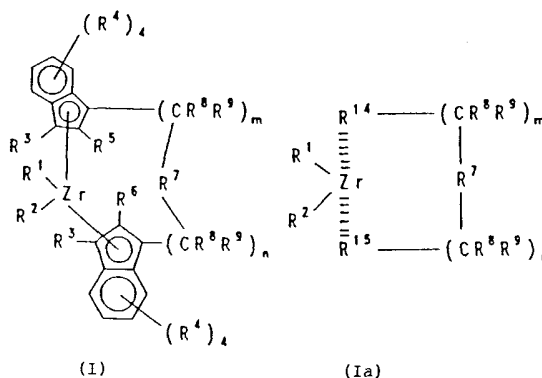
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av polyolefiner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polyolefiinien valmistamiseksi, joiden moolimassajakautuma M_w/M_n on vähintään 3, joka jakautuma voi olla mono-, bi- tai multimodaalinen, polymeroimalla tai kopolymeroimalla olefiinit käyttämällä katalyyttijärjestelmää, joka koostuu aluminoksaanista ja siirtymämetallikomponentista (metalloseenista), joka siirtymämetallikomponentti koostuu ainakin yhdestä zirkonoseenista, jolla on kaava (I), ja ainakin yhdestä zirkonoseenista, jolla on kaava (Ia),



tai vaihtoehtoisesti vähintään kahdesta kaavan (I) mukaisesta zirkonoseenista. Keksintö koskee myös menetelmässä käytettävää metalloseeniseosta.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av polyolefiner, vilkas molmassafördelning M_w/M_n är åtminstone 3, vilken fördelning kan vara mono-, bi- eller multimodal, genom polymerisering eller sampolymerisering av olefinerna med användning av ett katalysatorsystem, vilket består av ett aluminiumoxan och en övergångsmetallkomponent (metallocen), varvid övergångsmetallkomponenten består av åtminstone ett zirkonocen med formeln I och åtminstone ett zirkonocen med formeln Ia eller alternativt av åtminstone två zirkonocener med formeln I. Uppfinningen avser även en i förfarandet användbar metallocenblandning.

Menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi

5 Keksintö koskee menetelmää polyolefiinien valmistamiseksi, joilla on leveä moolimassajakautuma ja suuri moolimassa.

10 On tunnettua, että käyttämällä metalloseenikatalyyttejä aluminoksaanien kanssa yhdistettyinä voidaan olefiineja polymeroida polyolefiineiksi, joilla on kapea moolimassajakautuma ($M_w/M_n = 2 - 3$) (J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117; EP-hakemusjulkaisu 302 424). Polyolefiinit, joilla on sellainen kapea moolimassajakautuma, soveltuvat esimerkiksi käytettäväksi tarkkuusruiskuvalussa, ruiskuvalussa yleensäkin sekä kuitujen valmistuksessa. Lukuisiin sovelluksiin, kuten esimerkiksi syväve-

15 toon, ekstruusioon, onttojen kappaleiden puhallusmuovaukseen sekä polyolefiinivaahtojen ja kalvojen valmistukseen, vaaditaan leveämpiä tai bimodaalisia moolimassajakautumia.

20 On ehdotettu, että polyeteenejä valmistettaisiin käyttämällä polymeroinnissa kahta tai useampaa metalloseenikatalyyttiä (EP-hakemusjulkaisu 128 045); kuvatut järjestelmät ovat kuitenkin ei-kiraalisia katalyyttejä ja johtaisivat propeenin polymeroitaessa ataktiseen polypropeeniin. Ataktinen polypropeeni ei kuitenkaan sovellu rakennemateriaaliksi.

25 Sellaisen avaruuslohkopolypropeenin valmistus, jolla M_w/M_n on 13 - 15, on tunnettua DE-hakemusjulkaisun 3 640 924 perusteella. Kyseiset katalyyttijärjestelmät eivät myöskään sovellu polyolefiinien valmistukseen, joiden taktisuus on suuri. Lisäksi teknisesti merkitsevissä

30 polymerointilämpötiloissa saavutettavissa oleva metalloseenien aktiivisuus ja polymeerituotteiden moolimassa ovat liian pieniä. Ehdotetut katalyytit tuottavat sitä paitsi sellaisissa polymerointilämpötiloissa ainoastaan ataktista polymeeria.

EP-hakemusjulkaisussa 310 734 on ehdotettu katalyyttijärjestelmiä, jotka koostuvat hafnoseenin ja zirkonoseenin seoksesta, polypropeenin valmistukseen. Tuotteilla on leveä tai bimodaalinen moolimassajakautuma M_w/M_n :n ollessa 3,7 - 10,3.

Pelkästään hafnoseenikatalyyttiä käytettäessä saadaan tietyssä polymerointilämpötilassa EP-hakemusjulkaisun 355 439 mukaan aikaan polypropeenia, jolla on leveä moolimassajakautuma.

EP-hakemusjulkaisussa 387 691 kuvataan syndiotaktista polypropeenia (M_w/M_n korkeintaan 6,4), joka valmistetaan käyttämällä hafnoseenia.

Mainituille menetelmille yhteisiä puutteita ovat hafniumkatalyyttien liian korkea hinta teollisia sovelluksia ajatellen, kun otetaan huomioon niiden alhainen polymeraatioaktiivisuus, joka tekee lisäksi polymeerin laajamittaisen ja kalliin puhdistuksen katalyyttijäännöksistä (suuri jäännöstuhkapitoisuus) välttämättömäksi.

EP-hakemusjulkaisussa 0 516 018 on kuvattu kahden zirkonoseenin käyttöä polymeerien valmistamiseen, joilla on leveä moolimassajakautuma. Siinä kuvatuilla metallosee-neilla on kuitenkin puutteita, jotka koskevat polymeraatioaktiivisuutta ja teknisesti merkitsevissä polymerointilämpötiloissa 50 °C:sta ylöspäin saavutettavissa olevaa moolimassatasoa.

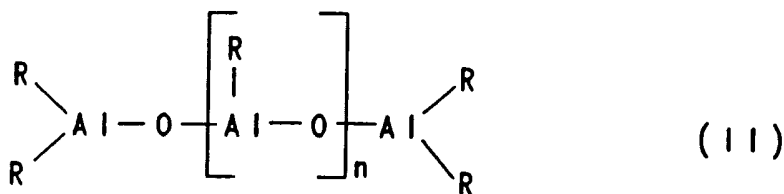
Tehtävänä oli siis löytää katalyyttijärjestelmä ja menetelmä, joiden avulla kyetään valmistamaan polyolefiineja, joilla on leveä, bimodaalinen tai multimodaalinen moolimassajakautuma ja joilla ei ole tekniikan tasosta tuttuja puutteita.

Erityisesti uudella menetelmällä piti välttää alhaisesta polymeraatioaktiivisuudesta aiheutuvat suuret tuhkapitoisuudet ja menetelmän piti mahdollistaa suurimolekyylisten polymeerimuovausmassojen valmistus, joita tarvitaan esimerkiksi puristelevyjen tai ekstrudoitujen le-

vyjen ja putkien valmistukseen samoin kuin onttojen ja suurionteloisten kappaleiden puhallusmuovaukseen. Edullisia sellaista polymeerien käyttöalueita, joiden juoksevuus on pieni, ovat esimerkiksi puhallusmuovautut matkailukut, joissa on kalvosaranat, profiilipakkaukset, stanssatat levyt, kuumavesisäiliöt, jätevesi- ja kuumavesiputket, paineputket, suodatinlevyt, lämmönvaihtimet, umpitan-
 5 got ja moottoriajoneuvojen osat, kuten jarruneste- ja jäähdytysnestesäiliöt. Kalvosovellusten alueella sellaisia muovausmassoja käytetään BOPP-kalvojen valmistukseen, joi-
 10 den repäisyylujuus on suuri.

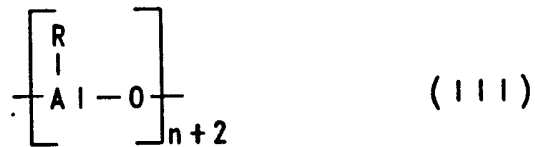
Yllättäen on havaittu, että tekniikan tason mukaiset puutteet voidaan välttää käyttämällä katalyyttijärjestelmää, joka koostuu vähintään kahdesta avaruusrakenteeltaan jäykästä zirkonoseenista, joista ainakin toinen sisältää indenyylliligandeja, joiden 6-atominen rengas on substituoitu, ja kokatalyyttinä toimivasta alumiiniyhdisteestä.

Keksintö koskee siten menetelmää sellaisen polyolefiinin valmistamiseksi, jonka moolimassajakautuma M_w/M_n on vähintään 3,0, joka jakautuma voi olla mono-, bi- tai multimodaalinen, polymeroimalla tai kopolymeroimalla olefiini, jonka kaava on $R^aCH=CHR^b$, jossa R^a ja R^b ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia tai 1 - 14 C-atomia sisältävää alkyyliryhmää tai R^a ja R^b voivat muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen, 50 -
 25 200 °C:n lämpötilassa ja 0,5 - 100 baarin paineessa liuoksessa, suspensiossa tai kaasufaasissa sellaisen katalyytin ollessa läsnä, joka koostuu siirtymämetallikomponentista
 30 (metalloseenista) ja aluminoksaanista, jolla on kaava II (lineaarisen tyyppin tapauksessa),



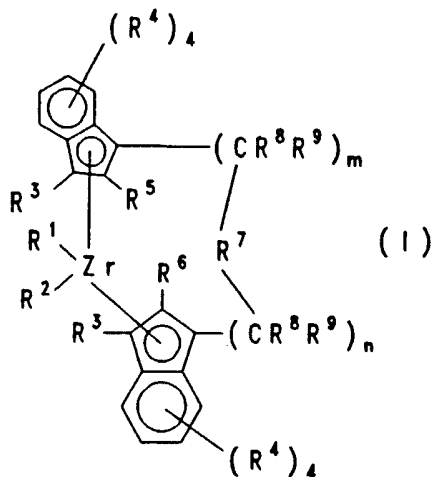
ja/tai aluminoksaanista, jolla on kaava III (syklisen tyy-
pin tapauksessa),

5

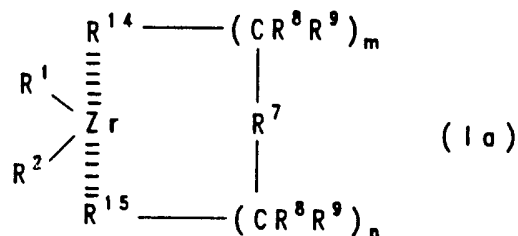


joissa kaavoissa II ja III R-ryhmät voivat olla samoja tai
erilaisia ja tarkoittavat C₁₋₆-alkyyliiryhmää, C₁₋₆-fluorial-
10 kyyliiryhmää, C₆₋₁₈-aryyliiryhmää, C₁₋₆-fluoriaryyliiryhmää tai
vetyatomia ja n on kokonaisluku 0 - 50, tai aluminoksaanin
sijasta kaavan II ja/tai kaavan III mukaisen aluminoksaanin
ja yhdisteen AlR₃ seoksesta, jolle menetelmälle on tun-
nusomaista, että siirtymämetallikomponenttina käytetään
15 ainakin yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava I, ja ainakin
yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava Ia, tai vaihtoehtoisesti
vähintään kahta kaavan I mukaista zirkonoseenia,

20



25



30

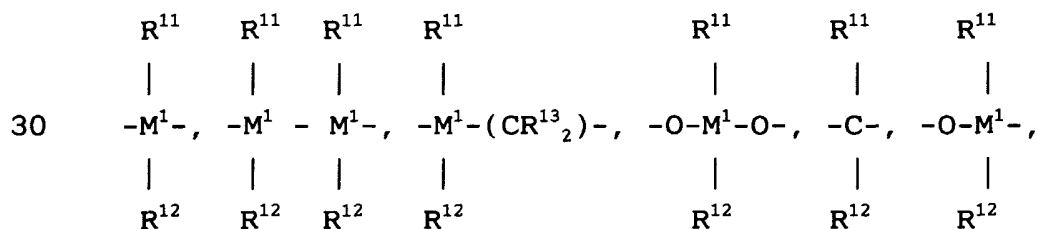
joissa
R¹ ja R² ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyato-
mia, C₁₋₁₀-alkyyliiryhmää, C₁₋₁₀-alkoksyyliryhmää, C₆₋₁₀-aryy-
liryhmää, C₆₋₁₀-aryylioksiryhmää, C₂₋₁₀-alkenyyliryhmää,
C₇₋₄₀-aryylialkyyliiryhmää, C₇₋₄₀-alkyyliaryyliiryhmää, C₈₋₄₀-
35 aryylialkenyyliryhmää tai halogeeniatomia;

5 R^3 :t tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-
liryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyliryhmää,
 C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{7-40} -
alkyyliaryyliryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää
- NR^{10}_2 , - OR^{10} , - SR^{10} , - $OSiR^{10}_3$, - SiR^{10}_3 tai - PR^{10}_2 , joissa R^{10}
tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää tai C_{6-10} -
aryyliryhmää;

10 R^4 :t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia,
halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryh-
mää, C_{6-30} -aryyliryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliryhmää, C_{1-20} -alkok-
syyliiryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää,
 C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää tai
ryhmää - NR^{10}_2 , - OR^{10} , - SR^{10} , - $OSiR^{10}_3$, - SiR^{10}_3 tai - PR^{10}_2 , joissa
 R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää tai C_{6-10} -
15 aryyliiryhmää, jolloin ainakin yksi R^4 -ryhmä indenyyliiren-
gasta kohden on muu kuin vety, tai kaksi tai useampia R^4 -
ryhmistä muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa ren-
gasrakenteen;

20 R^5 ja R^6 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat halogee-
niatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää, joka voi olla halogenoitu,
 C_{6-10} -aryyliryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyy-
liiryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliri-
ryhmää tai ryhmää - NR^{10}_2 , - OR^{10} , - SR^{10} , - $OSiR^{10}_3$, - SiR^{10}_3 tai
- PR^{10}_2 , joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-
25 ryhmää tai C_{6-10} -aryyliryhmää;

R^7 tarkoittaa ryhmää



35 = BR^{11} , = AlR^{11} , - Ge -, - Sn -, - O -, - S -, = SO , = SO_2 , = NR^{11} , = CO ,
= PR^{11} tai = $P(O)R^{11}$, joissa

R^{11} , R^{12} ja R^{13} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-30} -aryyliiryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliiryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai C_{7-40} -alkyyliaryyliiryhmää tai R^{11} ja R^{12} tai R^{11} ja R^{13} muodostavat niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan ja

M^1 on pii, germanium tai tina;

R^8 ja R^9 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-30} -aryyliiryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliiryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai C_{7-40} -alkyyliaryyliiryhmää tai R^8 ja R^9 muodostavat niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan;

R^{14} ja R^{15} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat yksi- tai moniytimistä hiilivetyryhmää, joka voi muodostaa zirkoniumatomin kanssa kerrosrakenteen; ja m ja n ovat samoja tai eri lukuja ja ovat 0, 1 tai 2, jolloin lukujen m ja n summa on 0, 1 tai 2.

Alkyyliiryhmä tarkoittaa suoraketjuista tai haaroitettua alkyyliiryhmää. Halogeeni (halogenoitu) tarkoittaa fluoria, klooria, bromia tai jodia, edullisesti fluoria tai klooria.

R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää, edullisesti C_{1-3} -alkyyliiryhmää, C_{1-10} -alkoksyyliryhmää, edullisesti C_{1-3} -alkoksyyliryhmää, C_{6-10} -aryyliiryhmää, edullisesti C_{6-8} -aryyliiryhmää, C_{6-10} -aryylioksiiryhmää, edullisesti C_{6-8} -aryylioksiiryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-4} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, edullisesti C_{7-10} -aryylialkyyliiryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliiryhmää, edullisesti C_{7-12} -alkyyliaryyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C_{8-12} -aryylialkenyyliryhmää tai halogeeniatomia, edullisesti klooriatomia.

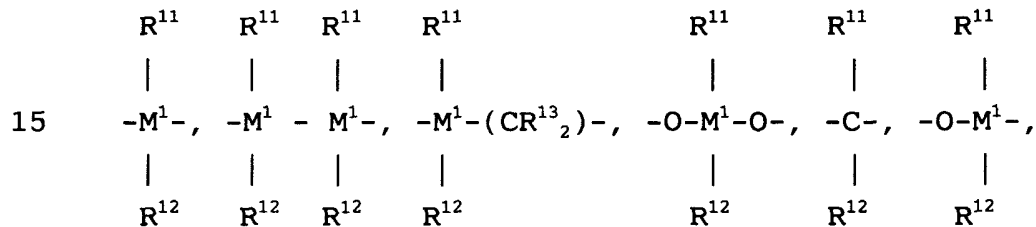
R^3 on vetyatomi, halogeeniatomi, edullisesti fluori-, kloori- tai bromiatomi, C_{1-10} -alkyyyliryhmä, edullisesti C_{1-4} -alkyyyliryhmä, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyliryhmä, edullisesti C_{6-8} -aryyliryhmä, C_{2-10} -alkenyyliryhmä, edullisesti C_{2-4} -alkenyyliryhmä, C_{7-40} -aryyialkyyyliryhmä, edullisesti C_{7-10} -aryyialkyyyliryhmä, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmä, edullisesti C_{7-12} -alkyyliaryyliryhmä, C_{8-40} -aryyialkenyylyliryhmä, edullisesti C_{8-12} -aryyialkenyylyliryhmä, tai ryhmä $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-OR^{10}$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} on halogeeniatomi, edullisesti klooriatomi, C_{1-10} -alkyyyliryhmä, edullisesti C_{1-3} -alkyyyliryhmä, tai C_{6-10} -aryyliryhmä, edullisesti C_{6-8} -aryyliryhmä, erityisen edullisesti R^3 on vetyatomi.

R^4 :t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyyliryhmää, edullisesti C_{1-10} -alkyyyliryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyyliryhmää, edullisesti C_{1-10} -fluorialkyyyliryhmää, C_{6-30} -aryyliryhmää, edullisesti C_{6-20} -aryyliryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliryhmää, edullisesti C_{6-20} -fluoriaryyliryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, edullisesti C_{1-10} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryyialkyyyliryhmää, edullisesti C_{7-20} -aryyialkyyyliryhmää, C_{8-40} -aryyialkenyylyliryhmää, edullisesti C_{8-22} -aryyialkenyylyliryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C_{7-22} -alkyyliaryyliryhmää tai ryhmää $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-OR^{10}$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, edullisesti klooriatomia, C_{1-10} -alkyyyliryhmää, edullisesti C_{1-3} -alkyyyliryhmää, tai C_{6-10} -aryyliryhmää, edullisesti C_{6-8} -alkyyyliryhmää, jolloin ainakin yksi R^4 -ryhmä indenyylirengasta kohden on muu kuin vety, tai kaksi tai useampia R^4 -ryhmistä muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen, joka on yksi- tai moniytiminen.

R^5 ja R^6 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat halogeeniatomia, edullisesti fluori-, kloori- tai bromiatomia, C_{1-10} -alkyyyliryhmää, edullisesti C_{1-4} -alkyyyliryhmää,

joka voi olla halogenoitu, C₆₋₁₀-aryyliryhmää, edullisesti C₆₋₈-aryyliryhmää, C₂₋₁₀-alkenyyliryhmää, edullisesti C₂₋₄-alkenyyliryhmää, C₇₋₄₀-aryylialkyyliiryhmää, edullisesti C₇₋₁₀-aryylialkyyliiryhmää, C₇₋₄₀-alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C₇₋₁₂-alkyyliaryyliryhmää, C₈₋₄₀-aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C₈₋₁₂-aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää -NR¹⁰₂, -SR¹⁰, -OSiR¹⁰₃, -OR¹⁰, -SiR¹⁰₃ tai -PR¹⁰₂, joissa R¹⁰ tarkoittaa halogeeniatomia, edullisesti klooriatomia, C₁₋₁₀-alkyyliiryhmää, edullisesti C₁₋₃-alkyyliiryhmää, tai C₆₋₁₀-aryyliiryhmää, edullisesti C₆₋₈-aryyliryhmää.

R⁷ on ryhmä



=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ tai =P(O)R¹¹, joissa

R¹¹, R¹² ja R¹³ ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C₁₋₂₀-alkyyliiryhmää, edullisesti C₁₋₁₀-alkyyliiryhmää, C₁₋₂₀-fluoriaalkyyliiryhmää, edullisesti C₁₋₁₀-fluoriaalkyyliiryhmää, C₆₋₃₀-aryyliryhmää, edullisesti C₆₋₂₀-aryyliryhmää, C₆₋₃₀-fluoriaryyliryhmää, edullisesti C₆₋₂₀-fluoriaryyliryhmää, C₁₋₂₀-alkoksyyliryhmää, edullisesti C₁₋₁₀-alkoksyyliryhmää, C₂₋₂₀-alkenyyliryhmää, edullisesti C₂₋₁₀-alkenyyliryhmää, C₇₋₄₀-aryylialkyyliiryhmää, edullisesti C₇₋₂₀-aryylialkyyliiryhmää, C₈₋₄₀-aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C₈₋₂₂-aryylialkenyyliryhmää, tai C₇₋₄₀-alkyyliaryyliryhmää, edullisesti C₇₋₂₂-alkyyliaryyliryhmää, tai R¹¹ ja R¹² tai R¹¹ ja R¹³ muodostavat yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan ja

M^1 on pii-, germanium- tai tina-atomi, edullisesti pii- tai germaniumatomi.

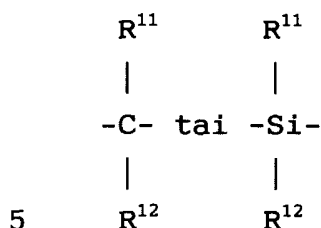
Edullisesti R^7 on ryhmä $=CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=PR^{11}$ tai $=P(O)R^{11}$.

5 R^8 ja R^9 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, edullisesti C_{1-10} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryhmää, edullisesti C_{1-10} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-30} -aryyliiryhmää, edullisesti C_{6-20} -aryyliiryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliiryhmää, edullisesti
10 C_{6-20} -fluoriaryyliiryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, edullisesti C_{1-10} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, edullisesti C_{7-20} -aryylialkyyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää, edullisesti C_{8-22} -aryylialkenyyliryhmää, tai C_{7-40} -alkyyliaryyli-
15 ryhmää, edullisesti C_{7-22} -alkyyliaryyliiryhmää, tai R^8 ja R^9 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan.

m ja n ovat samoja tai eri lukuja ja ovat 0, 1 tai 2, edullisesti 0 tai 1, jolloin lukujen m ja n summa on 0, 1 tai 2, edullisesti 0 tai 1.
20

R^{14} ja R^{15} ovat edullisesti fluorenyyli-, indenyyli- tai syklopentadienyyliryhmiä, jolloin kyseiset perusryhmät voivat sisältää vielä lisäsubstituentteja, jotka ovat samoja ryhmiä kuin ne, joita R^4 tarkoittaa. Indenyyliperus-
25 ryhmän tapauksessa 6-atominen rengas ei saa kuitenkaan sisältää substituentteja, jotka ovat muita kuin vetyjä, mikäli 5-atominen rengas sisältää 2-asemassa (viereisessä asemassa siltaan $-(CR^8R^9)_m-R^7-(CR^8R^9)_n-$ nähden vedystä poikkeavan ryhmän R^5 tai R^6 .

30 Erityisen edullisia metalloseeneja ovat siis sellaiset, joilla on kaava I, jossa R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat metyyliiryhmää tai klooriatomia, R^3 tarkoittaa vetyatomia, R^7 tarkoittaa ryhmää

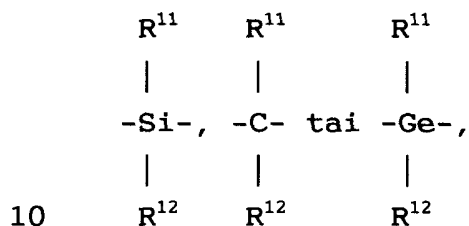


- 5 ja lukujen n ja m summa on 0 tai 1; erityisesti sellaiset kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa indenyyliiryhmät ovat 2,4-, 2,5-, 2,4,6-, 2,4,5-, 2,4,5,6- tai 2,5,6-substituoituja, kuten esimerkiksi
- 10 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4-fenyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 15 dimetyylisilaanidiyylibis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂,
 dimetyylisilaanidiyylibis[2-metyyli-4-(2-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂,
 dimetyylisilaanidiyylibis[2-etyyli-4-(1-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂,
- 20 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
 dimetyylisilaanidiyylibis(2,4,6-trimetyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂,
- 25 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2,4,6-trimetyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
 1,2-etaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 30 1,2-butaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-etyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,

- dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-t-butyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 5 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2-etyyli-4-metyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2,4-dimetyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 10 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-etyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli- α -asenaft-1-indenyyli)ZrCl₂,
- fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4,5-bentso-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 15 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli- α -asenaft-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 1,2-etaanidiyylibis(2-metyyli-4,5-bentso-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 1,2-butaanidiyylibis(2-metyyli-4,5-bentso-1-indenyyli)-ZrCl₂,
- 20 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4,5-bentso-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 1,2-butaanidiyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2-etyyli-4-fenyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂,
- 25 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-5-isobutyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-5-isobutyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- 30 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-5-t-butyli-1-indenyyli)ZrCl₂,
- dimetyylisilaanidiyylibis(2,5,6-trimetyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂
- ja suoritusesimerkeissä esitetyt yhdisteet.

Erityisen edullisia kaavan Ia mukaisia metallosee-
neja ovat sellaiset, joissa R^1 ja R^2 ovat samoja tai eri-
laisia ja tarkoittavat metyyliiryhmää tai klooriatomia, R^7
tarkoittaa ryhmää

5



10

lukujen n ja m summa on 0 tai 1 ja R^{14} ja R^{15} ovat samoja
tai erilaisia ja tarkoittavat fluorenyyli-, indenyyli- tai
substituoitua syklopentadienyyliryhmää. Aivan erityisen
15 edullisesti kaavan Ia mukaiset yhdisteet ovat suoritusesi-
merkeissä esitettyjä yhdisteitä.

Erityistä merkitystä on siten raseemisella (rac)
fenyyl(metyyli)silyyli(indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla,
difenyylimetyyleeni(9-fluorenyyli)(syklopentadienyli)zir-
20 koniumdikloridilla, fenyyl(metyyli)metyyleeni(9-fluorenyy-
li)(syklopentadienyli)zirkoniumdikloridilla, isopropyli-
deeni(9-fluorenyyli)(syklopentadienyli)zirkoniumdiklori-
dilla, rac-dimetyylisilyyli(2,3,5-trimetyyli-1-syklopenta-
dienyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyylisilyyli(inde-
25 nyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyyligermyyli(inde-
nyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyylisilyyli(indenyy-
li)₂zirkoniumdimetyylillä, rac-fenyyl(vinyyli)silyyli(in-
denyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-fenyyl(vinyyli)silyy-

30

li(indenyyli)₂zirkoniumdimetyylillä, rac- $\overline{H_2C-CH_2-CH_2-Si-}$ (in-
denyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyylisilyyli(2,4-
dimetyyli-1-syklopentadienyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-
difenyylisilyyli(2,4-dimetyyli-1-syklopentadienyli)₂zirko-
35 niumdikloridilla, rac-isopropylideeni(indenyyli)₂zirkonium-
dikloridilla, rac-dimetyylisilyyli(2-metyyli-4,5,6,7-tet-

rahydro-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-etyleenii-
 (indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-metyleeni(3-t-butyy-
 li-1-syklopentadienyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dime-
 tyylisilyyli(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdiklori-
 5 dilla, rac-dimetyylisilyyli(2-metyyli-1-indenyyli)₂zirko-
 niiumdikloridilla, rac-fenyyli(metyyli)silyyli(2-metyyli-
 1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyylisilyyli(2-
 etyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla, rac-dimetyylisi-
 lyyli(4,5-bentso-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridilla ja rac-
 10 dimetyylisilyyli(4-fenyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdiklori-
 dilla.

Metalloseeneja, joilla esiintyy C_s-symmetriaa [esi-
 merkiksi R¹¹R¹²C(fluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkonium-
 dimetyyli], voidaan käyttää polyolefiinin syndiotaktisen
 15 osan valmistukseen.

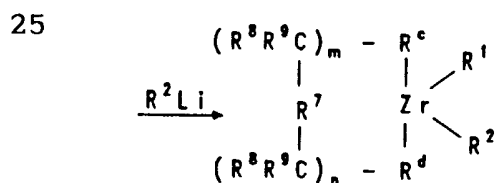
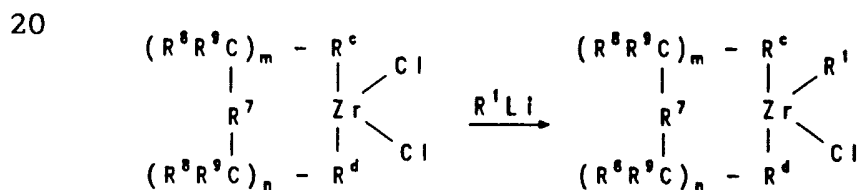
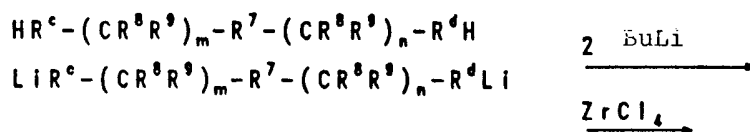
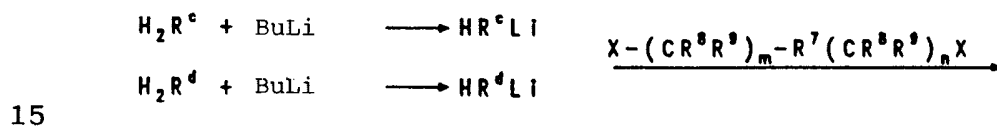
Käsite C_s-symmetria tarkoittaa tämän keksinnön yh-
 teydessä sitä, että asianomaiset metalloseenit sisältävät
 peilitason kohtisuorassa siihen tasoon nähden, jonka muo-
 dostavat Zr, R¹ ja R². Kulmanpuolittaja R¹-Zr-R² kulkee mai-
 20 nitussa peilitasossa. Kyseisen symmetrian tarkastelu ra-
 joittuu yhteen osaan zirkonoseenimolekyyliä, ts. siltaa
 -(CR⁸R⁹)_n-R⁷-(CR⁸R⁹)_m- ei oteta huomioon. Käsite C_s-symmetria
 tulee lisäksi käsittää muodollisesti tai ideaalisti. Tämän
 keksinnön yhteydessä tarkastelun ulkopuolelle jäävät siten
 25 esimerkiksi mainitussa osassa molekyylitä tapahtuvat siir-
 tymät, joita silta saattaa aiheuttaa ja jotka voivat tar-
 jota ainoastaan selvennystä rakenteeseen.

Kiraalisia metalloseeneja käytetään rasemaatteina
 polyolefiinien valmistukseen, joiden isotaktisuus on suu-
 30 ri. Voidaan kuitenkin käyttää myös puhdasta R- tai S-muo-
 toa. Mainittuja puhtaita stereoisomeerisia muotoja käyttä-
 mällä voidaan valmistaa optisesti aktiivista polymeeria.
 Metalloseenien meso-muoto tulisi kuitenkin erottaa, koska
 polymeroinnissa aktiivinen keskus (metalliatomi) ei kes-
 35 kusmetalliatomin peilisyymetrian vuoksi ole kyseisissä

yhdisteissä enää kiraalinen eikä kykene siksi tuottamaan polymeeria, jolla olisi suuri isotaktisuus. Mikäli mesomuotoa ei eroteta, syntyy isotaktisten polymeerien ohella myös ataktista polymeeria. Eräitä sovelluksia, esimerkiksi 5 pehmeitä muotokappaleita, ajatellen viimeksi mainittu saattaa jopa olla toivottavaa.

Stereoisomeerien erottaminen on periaatteessa tunnettua.

Kaavojen I ja Ia mukaisia metalloseeneja voidaan 10 periaatteessa valmistaa seuraavien reaktiokaavioiden mukaisesti:



30

Metalloseenit olefiinien polymerointiin polyolefiineiksi, joilla on leveä tai multimodaalinen moolimassajakautuma, voidaan valita tekemällä kullakin metalloseenilla koepolymerointi.

5 Olefiini polymeroidaan silloin polyolefiiniksi ja viimeksi mainitun keskimääräinen moolimassa M_w ja moolimassajakautuma M_w/M_n määritetään geelipermeaatiokromatografian avulla. Metalloseeneja yhdistellään sitten kulloinkin halutun moolimassajakautuman mukaan.

10 Ottamalla huomioon polymeraatioaktiivisuudet voidaan yhdistettyjen geelipermeaatiokäyrien tietokonesimulaatiota hyväksi käyttäen ilman muuta säätää kulloinkin haluttu moolimassajakautuma metalloseenien laadun ja metalloseenimäärien keskinäisen suhteen avulla.

15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien zirkonoseenien lukumäärä on edullisesti 2 tai 3, erityisesti 2. Voidaan kuitenkin käyttää myös suurempaa määrää erilaisia kaavojen I ja Ia mukaisia zirkonoseeneja (kuten esimerkiksi neljää tai viittä).

20 Ottamalla huomioon polymeraatioaktiivisuudet ja moolimassat eri polymerointilämpötiloissa, vedyn ollessa läsnä moolimassaa säätelevänä aineena ja komonomeerien ollessa läsnä, voidaan laskentasimulaatiomallia vielä tarkentaa ja parantaa edelleen keksinnön mukaisen menetelmän käyttökelpoisuutta.

25 Kokatalyyttinä käytetään kaavan II ja/tai kaavan III mukaista aluminoksaania, joissa kaavoissa n tarkoittaa kokonaislukua 0 - 50, edullisesti lukua 10 - 35.

30 R-ryhmät ovat edullisesti keskenään samanlaisia ja ovat metyyli-, isobutyyl-, fenyyli- tai bentsyyli-ryhmiä, erityisen edullisesti metyyli-ryhmiä.

35 Ollessa erilaisia R-ryhmät ovat edullisesti metyyli-ryhmiä ja vetyatomeja tai vaihtoehtoisesti metyyli- ja isobutyyliryhmiä, jolloin vetyatomien tai isobutyyliryhmien osuus on edullisesti 0,01 - 40 % (R-ryhmien lukumää-

rästä). Aluminoksaanin sijasta voidaan polymeroinnissa käyttää kokatalyyttinä seosta, joka koostuu aluminoksaanista ja yhdisteestä AlR_3 , jolloin R:llä on edellä ilmoitettu merkitys; viimeksi mainitussa tapauksessa R voi lisäksi olla myös etyyliiryhmä.

Aluminoksaani voidaan valmistaa monin eri tavoin tunnetuilla menetelmillä. Yksi menetelmistä on esimerkiksi sellainen, että alumiinihiilivety-yhdisteen ja/tai hydroalumiinihiilivety-yhdisteen annetaan reagoida veden (kaasumaisen, kiinteän, nestemäisen tai sidotun, esimerkiksi kidevetenä esiintyvän) kanssa jossakin inertissä liuotteessa (kuten esimerkiksi tolueenissa). Erilaisia alkyyliiryhmiä R sisältävän aluminoksaanin valmistamiseksi annetaan kahden eri alumiinialkyylin (AlR_3 ja AlR'_3), jotka määräytyvät toivotun koostumuksen mukaan, reagoida veden kanssa [ks. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 ja EP-hakemusjulkaisu 302 424).

Aluminoksaani II ja III tarkkaa rakennetta ei tunneta [A. R. Barron *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 4971].

Valmistustavasta riippumatta kaikille aluminoksaani-liuoksille on tunnusomaista, että ne sisältävät vaihtelevia reagoimatonta alumiinilähtöyhdistettä, joka on vapaassa tai adduktin muodossa.

Metalloseenit on mahdollista esiaktivoida ennen niiden käyttämistä polymerointireaktiossa joko kukin erikseen tai keskenään sekoittuina kaavan II ja/tai kaavan III mukaisella aluminoksaanilla. Se lisää huomattavasti polymeraatioaktiivisuutta ja parantaa rakeiden morfologiaa.

Metalloseenien esiaktivointi toteutetaan liuoksessa. Kiinteät metalloseenit liuotetaan tällöin edullisesti liuokseen, joka sisältää kaavan II ja/tai kaavan III mukaista aluminoksaania inertissä hiilivedyissä. Inertiksi hiilivedyksi soveltuu alifaattinen tai aromaattinen hiilivety. Edullisesti käytetään tolueeniä tai C_{6-10} -hiilivetyä.

Aluminoksaanin pitoisuus liuoksessa on noin 1 paino-%:n ja kylläisyysrajan välillä, edullisesti 5 - 30 paino-% koko liuoksesta laskettuna. Metalloseeneja voidaan käyttää samanlaisena pitoisuutena, mutta edullisesti niiden määrä on 10^{-4} - 1 mol/mol aluminoksaania. Esiaktivointiaika vaihtelee 1 minuutista 60 tuntiin ja on edullisesti 2 - 60 minuuttia. Esiaktivointi toteutetaan lämpötilassa -78 - 100 °C, edullisesti lämpötilassa 0 - 70 °C.

5
10 Metalloseenit voidaan myös esipolymeroida tai levittää kantajalle. Esipolymeroinnissa käytetään edullisesti polymeroinnissa käytettävää olefiinia tai yhtä niistä.

Sopivia kantaja-aineita ovat esimerkiksi silikageelit, alumiinioksidit, kiinteä aluminoksaani ja yhdistelmät, jotka sisältävät aluminoksaania jollakin kantajalla, kuten esimerkiksi silikageelillä, sekä muut epäorgaaniset kantaja-aineet. Yksi sopiva kantaja-aine on myös hienojakoisessa muodossa oleva polyolefiinijauhe.

Keksinnön mukaisen menetelmän toinen mahdollinen suoritusmuoto on sellainen, että aluminoksaanin sijasta tai ohella käytetään kokatalyyttinä yhdistettä, jonka kaava on $R_xNH_{4-x}BR'_4$ tai $R_3PHBR'_4$. Kaavoissa x on 1, 2 tai 3, R on alkyyli- tai aryyyliryhmä ja R:t voivat olla samoja tai erilaisia ja R' on aryyyliryhmä, joka voi olla myös fluorattu tai osaksi fluorattu. Tässä tapauksessa katalyytti on metalloseenien ja jonkin mainituista yhdisteistä välinen reaktiotuote (ks. EP-hakemusjulkaisu 277 004).

20
25
30 Olefiinissa läsnä olevien katalyyttimyrkkyjen poistamiseksi puhdistus alumiinialkyyllillä, esimerkiksi $AlMe_3$:lla tai $AlEt_3$:lla, on edullista. Puhdistus voidaan toteuttaa joko itse polymerointisysteemissä tai saattamalla olefiini ennen sen lisäämistä polymerointisysteemiin kosketuksiin Al-yhdisteen kanssa ja erottamalla se sitten uudelleen.

35 Polymerointi tai kopolymerointi toteutetaan tunnetulla tavalla liuoksessa, suspensiossa tai kaasufaasissa,

jatkuvana tai epäjatkuvana, yhdessä tai useammassa vaiheessa, lämpötilassa 50 - 200 °C, edullisesti lämpötilassa 50 - 100 °C. Polymeroitavilla tai kopolymeroitavilla olefiineilla on kaava $R^a-CH=CH-R^b$. Kaavassa R^a ja R^b ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia tai 1 - 14 C-atomia sisältävää alkyyliryhmää. R^a ja R^b voivat kuitenkin myös muodostaa niitä yhdistävien C-atomien kanssa renkaan. Esimerkkejä sellaisista olefiineista ovat eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni, norborneeni ja norbornadieeni. Erityisesti polymeroidaan propeenaa ja eteeniä.

Moolimassaa sääteleväksi aineeksi lisätään tarvittaessa vetyä. Metalloseenien erilainen reagoivuus vetyyn ja mahdollisuus muuttaa vedyn määrää polymeroinnin aikana voi johtaa moolimassajakautuman toivottuun lisälevenemiseen.

Kokonaispaine polymerointisysteemissä on 0,5 - 100 baaria. Edullista on polymerointi teknisesti erityisen kiinnostavalla painealueella 5 - 64 baaria.

Metalloseeneja käytetään tällöin pitoisuuksina (siirtymämetalliin perustuen) 10^{-3} - 10^{-8} moolia, edullisesti 10^{-4} - 10^{-7} moolia, siirtymämetallia dm^3 :ä kohden liuotetta tai dm^3 :ä kohden reaktorin tilavuutta. Aluminoksaania tai aluminoksaanin ja AlR_3 :n seosta käytetään pitoisuutena 10^{-5} - 10^{-1} moolia, edullisesti 10^{-4} - 10^{-2} moolia, dm^3 :ä kohden liuotetta tai dm^3 :ä kohden reaktorin tilavuutta. Korkeammatkin pitoisuudet ovat kuitenkin periaatteessa mahdollisia.

Toteutettaessa polymerointi suspensio- tai liuospolymerointina käytetään jotakin Zieglerin pienpainemenetelmässä yleisesti käytettyä liuotetta. Käytetään esimerkiksi alifaattista tai sykloalifaattista hiilivetyä, jollaisina mainittakoon esimerkiksi butaani, pentaani, heksaani, heptaani, dekaani, iso-oktaani, sykloheksaani ja metyyli-sykloheksaani.

Lisäksi voidaan käyttää bensiini- tai hydrattua dieselöljyjaetta. Myös tolueeni on käyttökelpoinen. Edullisesti polymerointi toteutetaan nestemäisessä monomeerissa.

5 Inerttejä liuotteita käytettäessä monomeerit annostellaan kaasumaisina tai nestemäisinä.

Polymeroinnin kesto on vapaasti valittavissa, koska keksinnön mukaisesti käytettävällä katalyyttijärjestelmällä esiintyy vain vähäistä ajasta riippuvaa polymeraatioaktiivisuuden alenemista.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että kuvatut metalloseenit tuottavat teknisesti kiinnostavalla lämpötila-alueella 50 - 100 °C hyvin suurella polymeraatioaktiivisuudella polymeereja, joilla on leveä, bimodaalinen tai multimodaalinen moolimassajakautuma, erittäin suuri moolimassa, suuri stereospesifisyys ja hyvä rakeiden morfologia. Metalloseenien aktiivisuus on polymerointilämpötiloissa 50 - 60 °C yli 140 kg polymeeria/g katalyyttiä tunnissa, edullisesti yli 160 kg polymeeria/g katalyyttiä tunnissa. Yli 60 °C:n polymerointilämpötiloissa metalloseenien aktiivisuus on yli 350 kg, edullisesti yli 400 kg, polymeeria/g katalyyttiä tunnissa. Keksinnön mukaisten polymeerien viskositeetiluku on polymerointilämpötiloissa 50 - 60 °C yli 260 cm³/g, edullisesti yli 360 cm³/g, ja yli 60 °C:n polymerointilämpötiloissa viskositeetiluku on yli 200 cm³/g, edullisesti yli 260 cm³/g. Vastaavasti moolimassa M_w on yli 60 °C:n polymerointilämpötiloissa suurempi kuin 200 000 g/mol.

Keksinnön mukaiset polymeerit soveltuvat erityisen hyvin puristelevyjen tai ekstrudoitujen levyjen ja putkien valmistukseen samoin kuin onttojen ja suurionteloisten kappaleiden puhallusmuovaukseen. Edullisia sellaista polymeerien käyttöalueita, joiden juoksevuus on pieni, ovat esimerkiksi puhallusmuovautut matkalaukut, joissa on kalvosaranat, profiilipakkaukset, stanssatat levyt, kuumave-

sisäiliöt, jätevesi- ja kuumavesiputket, paineputket, suodatinlevyt, lämmönvaihtimet, umpitangot ja moottoriajoneuvojen osat, kuten jarruneste- ja jäähdytysnestesäiliöt. Kalvosovellusten alueella sellaisia muovausmassoja käytetään BOPP-kalvojen valmistukseen, joiden repäisyjuisuus on suuri.

Seuraavien esimerkkien on tarkoitus valaista keksintöä tarkemmin.

Esimerkeissä

- 10 VZ = viskositeettiluku (cm^3/g)
 M_w = massakeskimääräinen moolimassa (g/mol), määritettynä geelipermeaatiokromatografian avulla
 M_w/M_n = moolimassajakautuma (polydispersiivisyys), määritettynä geelipermeaatiokromatografian avulla
 15 II = isotaktisuusluku ($\text{mm} + 1/2 \text{mr}$), määritettynä ^{13}C -NMR-spektroskopian avulla

Esimerkit 1 - 13

Kuiva 24 dm^3 :n reaktori huuhdottiin propeenilla ja täytettiin 12 dm^3 :llä nestemäistä propeenia. Sen jälkeen lisättiin 26 cm^3 metyylialuminoksaanin tolueeniliuosta (joka vastasi Al-määrää 35 mmol , keskimääräinen oligomeeroitumisaste $n = 22$) ja seosta sekoitettiin 10 minuuttia lämpötilassa $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

25 Samanaikaisesti edellä kuvatun kanssa sekoitettiin polymerointiin tarkoitetut metalloseenit (määrät ja metalloseeniyhdisteet ilmenevät taulukosta 1) keskenään, ja ne liuotettiin 10 cm^3 :iin metyylialuminoksaanin tolueeniliuosta (13 mmol Al:a) ja lisättiin 2 minuutin kuluttua reaktoriin.

30 Taulukossa 1 ilmoitetussa polymerointilämpötilassa toteutettiin 1 tunnin polymerointi, ja sen jälkeen polymeroitumisreaktio pysäytettiin lisäämällä 12 dm^3 (NTP) CO_2 -kaasua. Polymeeria kuivattiin 24 tuntia alipaineessa lämpötilassa $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

35 Polymeroinnin tulokset ilmenevät taulukosta 1, jossa Me tarkoittaa metyyliryhmää.

Metalloseeniseos	Polymeroin- tilämpötila (°C)	Saanto (kg)	Aktiivisuus /kg PP/(g Kat x h)	VZ (cm ³ /g)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	II (%)	Esim.
1,5 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4-fenyli-1-indenyli) ₂ ZrCl ₂ 3,0 mg rac-Me ₂ Si(indenyli) ₂ ZrCl ₂	50	1,95	433,0	568	704000	15,7 bimodaalinen	98,9	1
1,1 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4-(1-naftyli)-1-indenyli) ₂ ZrCl ₂ 11,5 mg Ph ₂ C(fluorenyli)-(syklopentadienyli)ZrCl ₂	60	1,80	142,8	560	764000	6,9	-	2
0,5 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4-(1-naftyli)-1-indenyli) ₂ ZrCl ₂ 5,0 mg Me ₂ C(fluorenyli)(syklopentadienyli)ZrCl ₂	70	1,96	356,4	315	435000	4,5	-	3

Metalloseeniseos	Polymeroin-tilämpötila (°C)	Saanto (kg)	Aktiivisuus /kg PP/ (g Kat x h)	VZ (cm ³ /g)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	II (%)	Esim.
5,0 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂ 5,0 mg rac-Me ₂ Ge(indenyyli) ₂ ZrCl ₂	50	1,98	198,5	265	332000	8,4	97,3	4
4,3 mg rac-Ph(Me)Si(2,4,6-trimetyyli-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂ 4,7 mg rac-Me ₂ C(indenyyli) ₂ ZrCl ₂	50	1,44	160,0	260	265500	14,5 bimodaa- linen	89,5	5
1,7 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4-isopropyli-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂ 8,8 mg rac-Me ₂ Si(2,3,5-trimetyyli-1-syklopentadienyyli) ₂ ZrCl ₂	50	1,78	169,5	265	305000	9,4 bimodaa- linen	98,4	6

Metalloseeniseos	Polymeroin- tilämpötila (°C)	Saanto (kg)	Aktiivisuus /kg PP/(g Kat x h)	VZ (cm ³ /g)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	II (%)	Esim.
2,5 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli- 4,5-bentso-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂ 1,5 mg rac-Me ₂ Si(4,5-bentso- 1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂	70	1,95	488,0	203	265000	10,5 bimodaa- linen	97,9	10
0,7 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4- fennyli-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂ 4,0 mg rac-Me ₂ Si(4-fennyli-1- indenyyli) ₂ ZrCl ₂	70	1,70	362,0	298	403500	17,4 bimodaa- linen	98,0	11
0,5 mg rac-Me ₂ Si(2-metyyli-4- (1-naftyli)-1-indenyyli) ₂ - ZrCl ₂ 5,0 mg rac-Me ₂ Si(2,4,6-tri- metyyli-1-indenyyli) ₂ ZrCl ₂	70	2,07	376,5	345	496000	8,5	96,8	12

Esimerkki 14

Esimerkki 1 toistettiin, mutta ennen propeenin lisäämistä reaktoriin lisättiin 3 dm^3 (NTP) vetykaasua. Saatiin 2,85 kg polymeeria, joten metalloseenien aktiivisuus oli 633,3 kg PP/(g Kat x h).

VZ = $319 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 369\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 12,0$.

Jakautuma oli bimodaalinen, II = 99,1 %.

Esimerkki 15

Esimerkki 1 toistettiin, mutta polymeroinnin aikana annosteltiin lisäksi jatkuvatoimisesti 100 g eteeniä. Saatiin 2,24 kg kopolymeeria, joten metalloseenien aktiivisuus oli 497,8 kg kopolymeeria/(g Kat x h).

VZ = $269 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 305\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 9,2$.

IR-spektroskopia osoitti polymeerin sisältävän 4,2 paino-% eteeniä.

Esimerkki 16

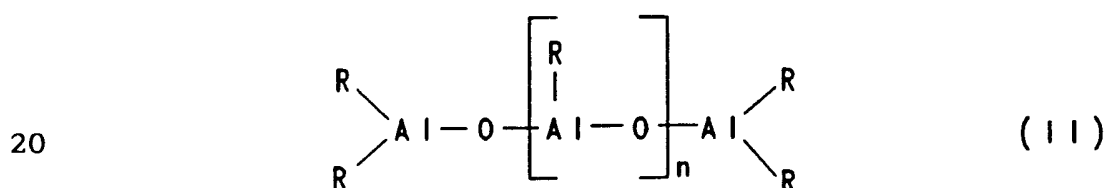
Esimerkki 15 toistettiin, mutta vasta 30 minuutin kuluttua lisättiin 250 g eteeniä yhdessä erässä. Saatiin 2,05 kg lohkopolymeeria, joten metalloseenien aktiivisuus oli 455,6 kg kopolymeeria/(g Kat x h).

VZ = $279 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 268\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 7,2$.

Eteenipitoisuus IR-spektroskopian mukaan: 12,1 paino-%.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sellaisen polyolefiinin valmistamiseksi, jonka moolimassajakautuma M_w/M_n on vähintään 3,0, joka jakautuma voi olla mono-, bi- tai multimodaalinen, polymeeroimalla tai kopolymeroimalla olefiini, jonka kaava on $R^aCH=CHR^b$, jossa R^a ja R^b ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia tai 1 - 14 C-atomia sisältävää alkyyliiryhmää tai R^a ja R^b voivat muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen, 50 - 200 °C:n lämpötilassa ja 0,5 - 100 baarin paineessa liuoksessa, suspensiossa tai kaasufaasissa sellaisen katalyytin ollessa läsnä, joka koostuu siirtymämetallikomponentista (metalloseenista) ja aluminoksaanista, jolla on kaava (II) (lineaarisen tyyppin tapauksessa),

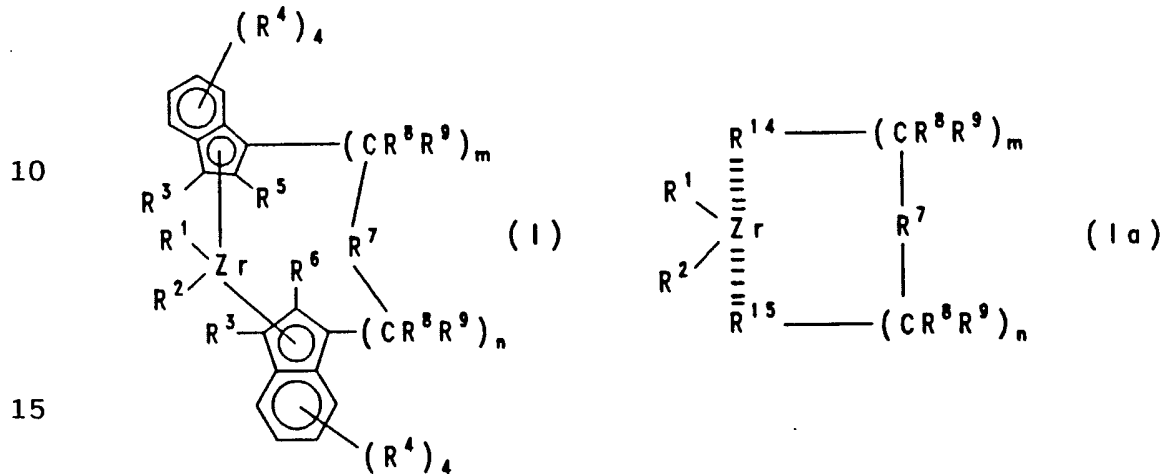


ja/tai aluminoksaanista, jolla on kaava (III) (syklisen tyyppin tapauksessa),



joissa kaavoissa (II) ja (III) R-ryhmät voivat olla samoja tai erilaisia ja tarkoittavat C_{1-6} -alkyyliiryhmää, C_{1-6} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-18} -aryyliiryhmää, C_{1-6} -fluoriaryyliiryhmää tai vetyatomia ja n on kokonaisluku 0 - 50, tai aluminoksaanin sijasta kaavan (II) ja/tai kaavan (III) mukaisen

aluminoksaanin ja yhdisteen AlR_3 seoksesta, t u n n e t -
 t u siitä, että siirtymämetallikomponenttina käytetään
 ainakin yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava (I), ja ainakin
 yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava (Ia), tai vaihtoehtoi-
 5 sesti vähintään kahta kaavan (I) mukaista zirkonoseenia,



joissa

R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyato-
 20 mia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää, C_{1-10} -alkoksyyliryhmää, C_{6-10} -aryy-
 liryhmää, C_{6-10} -aryylioksyryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää,
 C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää, C_{8-40} -
 aryylialkenyyliryhmää tai halogeeniatomia;

R^3 :t tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyy-
 25 liryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyliryhmää,
 C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{7-40} -
 alkyyliaryyliryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää
 $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10}
 tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää tai C_{6-10} -
 30 aryyliiryhmää;

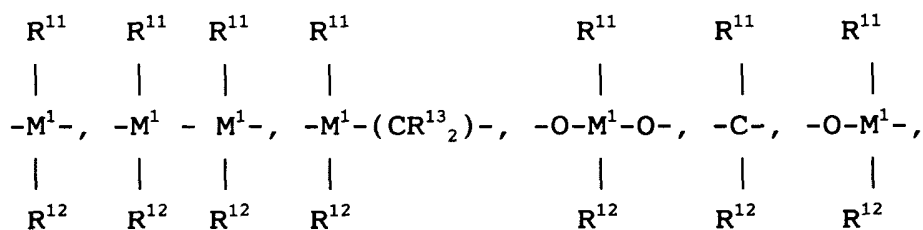
R^4 :t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia,
 halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryh-
 mää, C_{6-30} -aryyliryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliryhmää, C_{1-20} -alkok-
 syyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää,
 35 C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää tai

ryhmää $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää tai C_{6-10} -aryyliiryhmää, jolloin ainakin yksi R^4 -ryhmä indenyylirengasta kohden on muu kuin vety, tai kaksi tai useampia R^4 -ryhmistä muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa rengasrakenteen;

R^5 ja R^6 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyliiryhmää, C_{2-10} -alkenyliiryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyliiryhmää tai ryhmää $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyliiryhmää tai C_{6-10} -aryyliiryhmää;

R^7 tarkoittaa ryhmää

15



20

$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ tai $=P(O)R^{11}$, joissa

25

R^{11} , R^{12} ja R^{13} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-30} -aryyliiryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliiryhmää, C_{1-20} -alkoksyliiryhmää, C_{2-20} -alkenyliiryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliiryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyliiryhmää tai C_{7-40} -alkyyliaryyliiryhmää tai R^{11} ja R^{12} tai R^{11} ja R^{13} muodostavat niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan ja

30

M^1 on pii, germanium tai tina;

35

R^8 ja R^9 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyliiryhmää, C_{6-30} -aryyliiryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyliiryhmää,

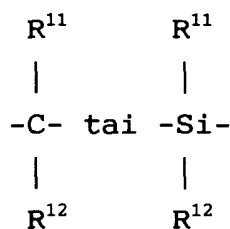
C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyliryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai C_{7-40} -alkyyliaryyliryhmää tai R^8 ja R^9 muodostavat niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan;

5 R^{14} ja R^{15} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat yksi- tai moniytimistä hiilivetyryhmää, joka voi muodostaa zirkoniumatomin kanssa kerrosrakenteen; ja

m ja n ovat samoja tai eri lukuja ja ovat 0, 1 tai 2, jolloin lukujen m ja n summa on 0, 1 tai 2.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavassa (I) R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat metyyliryhmää tai klooriatomia, R^3 tarkoittaa vetyatomia, R^7 tarkoittaa ryhmää

15



20

ja lukujen n ja m summa on 0 tai 1 ja kaavassa (Ia) R^{14} ja R^{15} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat fluorenyyli-, indenyyli- tai syklopentadienyyliryhmää, joka voivat olla myös substituoituja.

25

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (I) mukaisena yhdisteenä käytetään

30

2dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-fenyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4-fenyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
 dimetyylisilaanidiyylibis[2-metyyli-4-(1-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂:a,

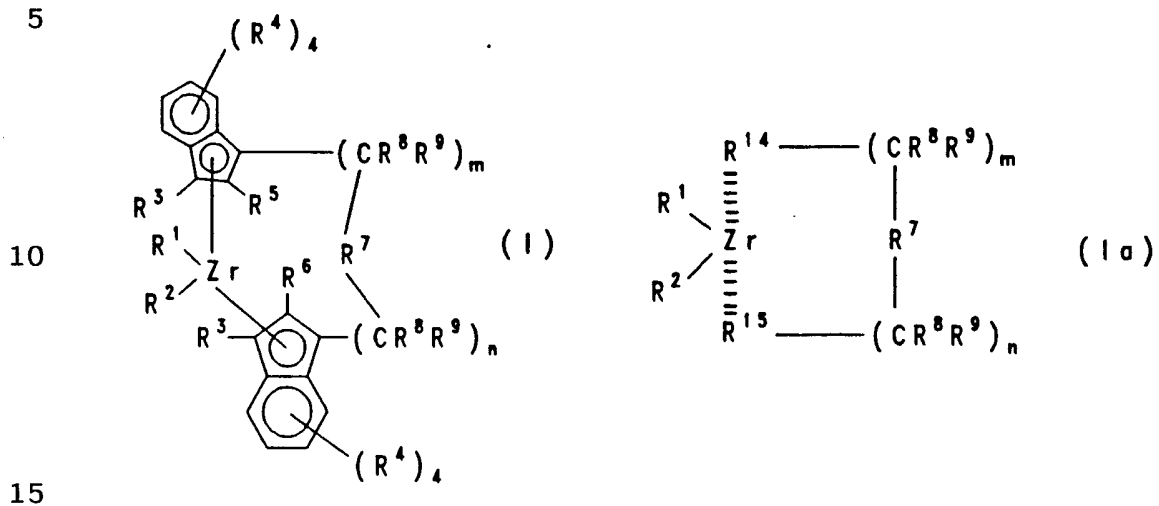
- dimetyylisilaanidiyylibis[2-metyyli-4-(2-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis[2-etyyli-4-(1-naftyyli)-1-indenyyli]ZrCl₂:a,
5 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,4,6-trimetyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂:a,
fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
10 fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2,4,6-trimetyyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
1,2-etaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:s,
15 1,2-butaanidiyylibis(2-metyyli-4,6-di-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-etyyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
20 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-t-butyyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4-isopropyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
25 dimetyylisilaanidiyylibis(2-etyyli-4-metyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis(2,4-dimetyyli-1-indenyyli)-ZrCl₂:a,
dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-4-etyyli-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
30 dimetyylisilaanidiyylibis(2-metyyli-a-asenaft-1-indenyyli)ZrCl₂:a,
fenyyli(metyyli)silaanidiyylibis(2-metyyli-4,5-bentso-1-indenyyli)ZrCl₂:a,

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (Ia) mukaisena yhdisteenä käytetään raseemista (rac) fenyyli(metyyli)silyyli(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, difenyyylimetyyleeni(9-fluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia, fenyyli(metyyli)metyyleeni(9-fluorenyyli)-(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia, isopropylideeni(9-fluorenyyli)(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(2,3,5-trimetyyli-1-syklopentadienyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylligermyyli(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(indenyyli)₂zirkoniumdimetyyliä, rac-fenyyli(vinyyli)silyyli(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac- $\overline{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}}$ -(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(2,4-dimetyyli-1-syklopentadienyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-isopropylideeni(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(2-metyyli-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-etyyleeni(indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-metyyleeni(3-t-butyyli-1-syklopentadienyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(4,7-dimetyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(2-metyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-fenyyli(metyyli)silyyli(2-metyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(2-etyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia, rac-dimetyylisilyyli(4,5-bentso-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia tai rac-dimetyylisilyyli(4-fenyyli-1-indenyyli)₂zirkoniumdikloridia.

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan propeenaa tai kopolymeroidaan propeenaa ja eteeniä.

7. Metalloseeniseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava

(I), ja ainakin yhtä zirkonoseenia, jolla on kaava (Ia), tai vaihtoehtoisesti vähintään kahta kaavan (I) mukaista zirkonoseenia,



joissa

R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomeja, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää, C_{1-10} -alkoksyyliryhmää, C_{6-10} -aryyli-ryhmää, C_{6-10} -aryylioksi-ryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyli-ryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyli-ryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai halogeeniatomia;

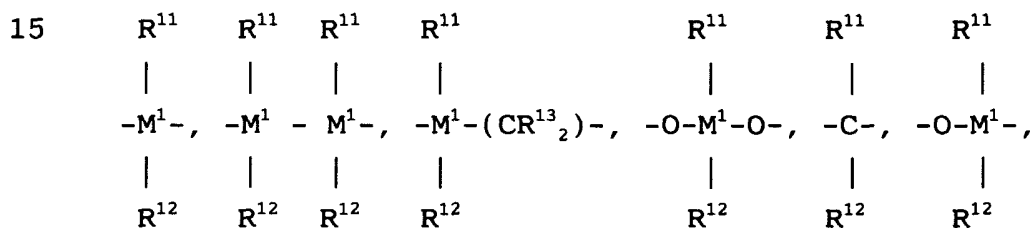
R^3 :t tarkoittavat vetyatomeja, halogeeniatomeja, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyli-ryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyli-ryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyli-ryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää tai C_{6-10} -aryyli-ryhmää;

R^4 :t ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomeja, halogeeniatomeja, C_{1-20} -alkyyli-ryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyli-ryhmää, C_{6-30} -aryyli-ryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyli-ryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyli-ryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyli-ryhmää tai ryhmää $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa

R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää tai C_{6-10} -aryyli-ryhmää, jolloin ainakin yksi R^4 -ryhmä indenyylirengasta kohden on muu kuin vety, tai kaksi tai useampia R^4 -ryhmiä muodostaa niitä yhdistävien atomien kanssa ren-
 5 gasrakenteen;

R^5 ja R^6 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää, joka voi olla halogenoitu, C_{6-10} -aryyli-ryhmää, C_{2-10} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyli-ryhmää, C_{7-40} -alkyyliaryyli-ryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai ryhmää $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ tai $-PR^{10}_2$, joissa R^{10} tarkoittaa halogeeniatomia, C_{1-10} -alkyyli-ryhmää tai C_{6-10} -aryyli-ryhmää;

R^7 tarkoittaa ryhmää



20

$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ tai $=P(O)R^{11}$, joissa

R^{11} , R^{12} ja R^{13} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyli-ryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyli-ryhmää, C_{6-30} -aryyli-ryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyli-ryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryylialkyyli-ryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai C_{7-40} -alkyyliaryyli-ryhmää tai R^{11} ja R^{12} tai R^{11} ja R^{13} muodostavat
 25 niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan ja

30

M^1 on pii, germanium tai tina;

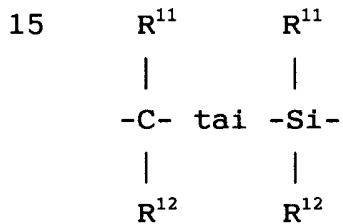
R^8 ja R^9 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyatomia, halogeeniatomia, C_{1-20} -alkyyli-ryhmää, C_{1-20} -fluorialkyyli-ryhmää, C_{6-30} -aryyli-ryhmää, C_{6-30} -fluoriaryyli-ryhmää, C_{1-20} -alkoksyyliryhmää, C_{2-20} -alkenyyliryhmää, C_{7-40} -aryyli-
 35

kyyliryhmää, C_{8-40} -aryylialkenyyliryhmää tai C_{7-40} -alkyyli-aryyliryhmää tai R^8 ja R^9 muodostavat niitä yhdistävien atomien kanssa renkaan;

5 R^{14} ja R^{15} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat yksi- tai moniytimistä hiilivetyryhmää, joka voi muodostaa zirkoniumatomin kanssa kerrosrakenteen; ja

m ja n ovat samoja tai eri lukuja ja ovat 0, 1 tai 2, jolloin lukujen m ja n summa on 0, 1 tai 2.

10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen metalloseeniseos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa (I) R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat metyyliiryhmää tai klooriatomia, R^3 tarkoittaa vetyatomia, R^7 tarkoittaa ryhmää



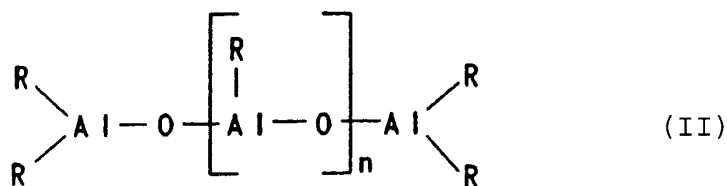
20

ja lukujen n ja m summa on 0 tai 1 ja kaavassa (Ia) R^{14} ja R^{15} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat fluorenyyli-, indenyyli- tai syklopentadienyyliryhmää, joka voivat olla myös substituoituja.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en polyolefin med en molmassafördelning M_w/M_n som är minst 3,0, vilken
 5 fördelning kan vara mono-, bi- eller multimodal, genom polymerisation eller kopolymerisation av en olefin med formeln $R^aCH=CHR^b$, där R^a och R^b är likadana eller olika och betecknar en väteatom eller en alkylgrupp med 1 - 14 C-
 10 atomer, eller R^a och R^b kan med atomer som förenar desamma bilda en ringstruktur, vid en temperatur av 50 - 200 °C och vid ett tryck av 0,5 - 100 bar i lösning, suspension eller i gasfasen i närvaro av en katalyt, som består av en övergångsmetallkomponent (metalloccen) och aluminoxan med formeln (II) (i fallet med den linjära typen),

15



20

och/eller aluminoxan med formeln (III) (i fallet med den cykliska typen),

25

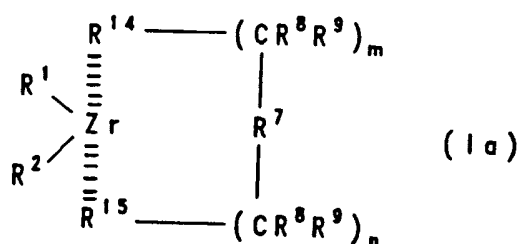
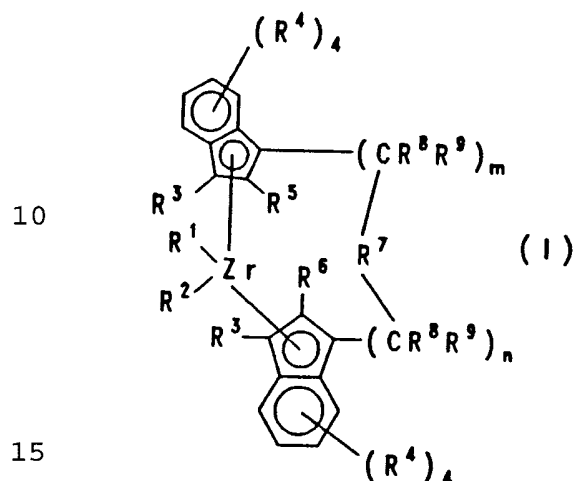


30

i vilka formler (II) och (III) R-grupperna kan vara likadana eller olika och betecknar en C_{1-6} -alkylgrupp, C_{1-6} -fluoralkylgrupp, C_{6-18} -arylgrupp, C_{1-6} -fluorarylgrupp eller en väteatom och n är ett heltal 0-50 eller i stället för
 35 aluminoxan en blandning av aluminoxan med formeln (II) och/eller formeln (III) och en förening AlR_3 , känne-

tecknat av att som övergångsmetallkomponent används åtminstone en zirkonocen med formeln (I) och åtminstone en zirkonocen med formeln (Ia) eller alternativt åtminstone två zirkonocener med formeln (I)

5



där

20 R^1 och R^2 är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en C_{1-10} -alkylgrupp, en C_{1-10} -alkoxylgrupp, en C_{6-10} -arylgrupp, en C_{6-10} -aryloxigrupp, en C_{2-10} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en halogenatom;

25 R^3 betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp som kan vara halogeniserad, en C_{6-10} -arylgrupp, en C_{2-10} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en grupp $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ eller $-PR^{10}_2$, där R^{10} betecknar en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp eller en

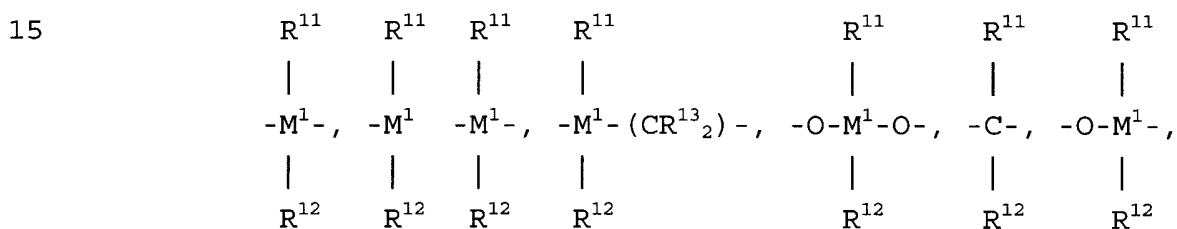
30 C_{6-10} -arylgrupp;

35 R^4 är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-20} -alkylgrupp, en C_{1-20} -fluoralkylgrupp, en C_{6-30} -arylgrupp, en C_{6-30} -fluorarylgrupp, en C_{1-20} -alkoxylgrupp, en C_{2-20} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp eller en grupp $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ eller

-PR¹⁰₂, där R¹⁰ betecknar en halogenatom, en C₁₋₁₀-alkylgrupp eller en C₆₋₁₀-arylgrupp, varvid åtminstone en R⁴-grupp per indenylring är något annat än väte, eller två eller flera R⁴-grupper bildar en ringstruktur med atomer som förenar desamma;

R⁵ och R⁶ är likadana eller olika och betecknar en halogenatom, en C₁₋₁₀-alkylgrupp som kan vara halogeniserad, C₆₋₁₀-arylgrupp, en C₂₋₁₀-alkenylgrupp, en C₇₋₄₀-arylalkylgrupp, en C₇₋₄₀-alkylarylgrupp, en C₈₋₄₀-arylalkenylgrupp eller en grupp -NR¹⁰₂, -OR¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR¹⁰₃, -SiR¹⁰₃ eller -PR¹⁰₂, där R¹⁰ betecknar en halogenatom, en C₁₋₁₀-alkylgrupp eller en C₆₋₁₀-arylgrupp;

R⁷ betecknar en grupp



=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ eller =P(O)R¹¹, där

R¹¹, R¹² och R¹³ är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C₁₋₂₀-alkylgrupp, en C₁₋₂₀-fluoralkylgrupp, en C₆₋₃₀-arylgrupp, en C₆₋₃₀-fluorarylgrupp, en C₁₋₂₀-alkoxylgrupp, en C₂₋₂₀-alkenylgrupp, en C₇₋₄₀-arylalkylgrupp, en C₈₋₄₀-arylalkenylgrupp eller en C₇₋₄₀-alkylarylgrupp eller R¹¹ och R¹² eller R¹¹ och R¹³ bildar en ring med atomer som förenar desamma och

M¹ är kisel, germanium eller tenn;

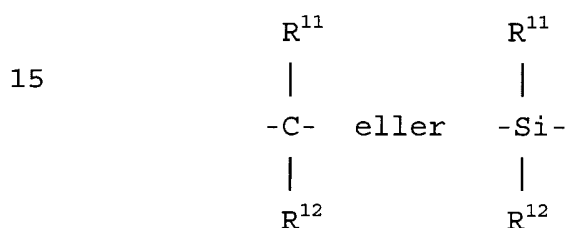
R⁸ och R⁹ är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C₁₋₂₀-alkylgrupp, en C₁₋₂₀-fluoralkylgrupp, en C₆₋₃₀-arylgrupp, en C₆₋₃₀-fluorarylgrupp, en C₁₋₂₀-alkoxylgrupp, en C₂₋₂₀-alkenylgrupp, en C₇₋₄₀-arylalkylgrupp, en C₈₋₄₀-arylalkenylgrupp eller en C₇₋₄₀-

alkylarylgrupp eller R^8 och R^9 bildar en ring med de atomer som förenar desamma;

R^{14} och R^{15} är likadana eller olika och betecknar en kolvätegrupp med en eller flera kärnor, vilken kolvätegrupp tillsammans med en zirkoniumatom kan bilda en skiktstruktur; och

m och n är likadana eller olika tal och är 0, 1 eller 2, varvid summan av talen m och n är 0, 1, eller 2.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att i formeln (I) är R^1 och R^2 likadana eller olika och betecknar en metylgrupp eller en kloratom, R^3 betecknar en väteatom, R^7 betecknar en grupp



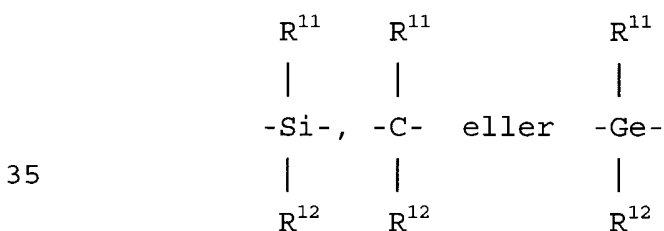
och summan av talen n och m är 0 eller 1 och i formeln (Ia) är R^{14} och R^{15} likadana eller olika och betecknar en fluorenyl-, indenyl- eller cyklopentadienylgrupp, vilka även kan vara substituerade.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknat av att som förening med formeln (I) används

2dimetylsilandiylbis(2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)ZrCl₂,
 fenyl(metyl)silandiylbis(2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis[2-metyl-4-(1-naftyl)-1-indenyl]ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis[2-metyl-4-(2-naftyl)-1-indenyl]ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis[2-etyl-4-(1-naftyl)-1-indenyl]ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4,6-di-isopropyl-1-indenyl)-
 ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2,4,6-trimetyl-1-indenyl)ZrCl₂,
 fenyl(metyl)silandiylbis(2-metyl-4,6-di-isopropyl-1-inde-
 nyl)ZrCl₂,
 fenyl(metyl)silandiylbis(2,4,6-trimetyl-1-indenyl)ZrCl₂,

1,2-etandiylbis(2-metyl-4,6-di-isopropyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 1,2-butandiylbis(2-metyl-4,6-di-isopropyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4-etyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4-isopropyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 5 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4-t-butyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 fenyl(metyl) silandiylbis(2-metyl-4-isopropyl-1-indenyl) -
 ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-etyl-4-metyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2,4-dimetyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 10 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4-etyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl- α -asenaft-1-indenyl) ZrCl₂,
 fenyl(metyl) silandiylbis(2-metyl-4,5-benso-1-indenyl) -
 ZrCl₂,
 fenyl(metyl) silandiylbis(2-metyl- α -asenaft-1-indenyl) -
 15 ZrCl₂,
 1,2-etandiylbis(2-metyl-4,5-benso-1-indenyl) ZrCl₂,
 1,2-butandiylbis(2-metyl-4,5-benso-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-4,5-benso-1-indenyl) ZrCl₂,
 1,2-butandiylbis(2-etyl-4-fenyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 20 dimetylsilandiylbis(2-etyl-4-fenyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-5-isobutyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 fenyl(metyl) silandiylbis(2-metyl-5-isobutyl-1-indenyl) -
 ZrCl₂,
 dimetylsilandiylbis(2-metyl-5-t-butyl-1-indenyl) ZrCl₂,
 25 dimetylsilandiylbis(2,5,6-trimetyl-1-indenyl) ZrCl₂ eller
 i utföringsexemplen anförda föreningar.

4. Förfarande enligt ett eller flera av patentkra-
 ven 1 - 3, kännetecknat av att i formeln (Ia) är R¹
 och R² likadana eller olika och betecknar en metylgrupp
 30 eller en kloratom, R⁷ betecknar en grupp



och R¹⁴ och R¹⁵ likadana eller olika och betecknar en fluorenyl-, indenyl- eller substituerad cyklopentadienylgrupp.

5 5. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 4, kännetecknat av att som förening med formeln (I) används racemisk (rac) fenyl(metyl)silyl(indenyl)₂zirkoniumdiklorid, difenylmetylen(9-fluorenyl)(cyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, fenyl(metyl)metylen(9-fluorenyl)(cyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, isopropyliden(9-fluorenyl)(cyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(2,3,5-trimetyl-1-cyklopentadienyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetyl-silyl(indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylgermyl(indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(indenyl)₂zirkoniumdimetyl, rac-fenyl(vinyl)silyl(indenyl)₂zirkoniumdiklorid,

10 rac- $\overline{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}}$ (indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(2,4-dimetyl-1-cyklopentadienyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-isopropyliden(indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(2-metyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-etylen(indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-metylen(3-t-butyl-1-cyklopentadienyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(4,7-dimetyl-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(2-metyl-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-fenyl(metyl)silyl(2-metyl-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(2-etyl-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid, rac-dimetylsilyl(4,5-benso-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid eller rac-dimetyl-silyl(4-fenyl-1-indenyl)₂zirkoniumdiklorid.

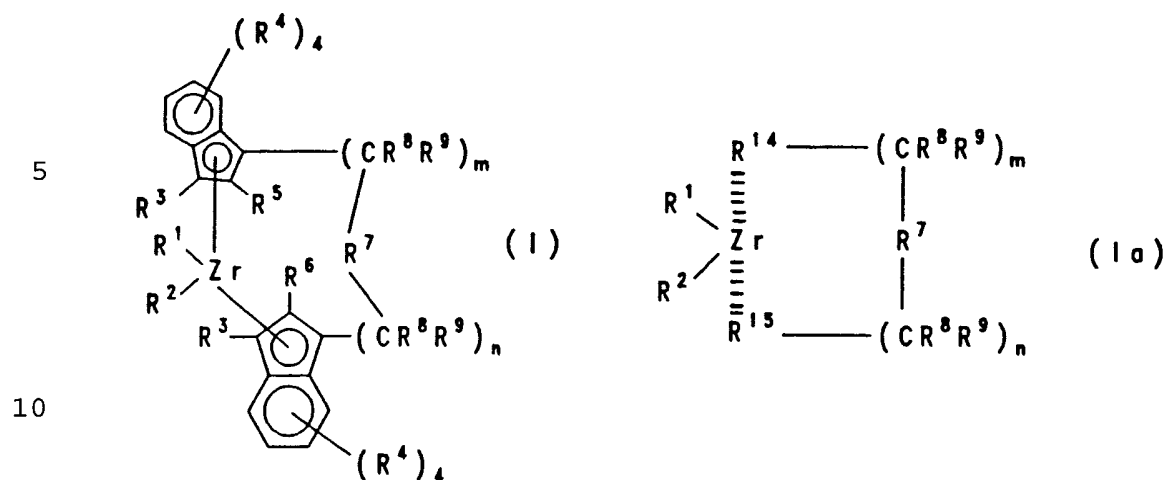
15

20

25

30 6. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 5, kännetecknat av att man polymeriserar propen eller kopolymeriserar propen och eten.

35 7. Metallocenblandning, kännetecknad av att den innehåller åtminstone en zirkonocen med formeln (I) och åtminstone en zirkonocen med formeln (Ia) eller alternativt åtminstone två zirkonocener med formeln (I),



där

15 R^1 och R^2 är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en C_{1-10} -alkylgrupp, en C_{1-10} -alkoxylgrupp, en C_{6-10} -arylgrupp, en C_{6-10} -aryloxigrupp, en C_{2-10} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en halogenatom;

20 R^3 betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp som kan vara halogeniserad, en C_{6-10} -arylgrupp, en C_{2-10} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en grupp $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ eller $-PR^{10}_2$, där R^{10} betecknar en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp eller en

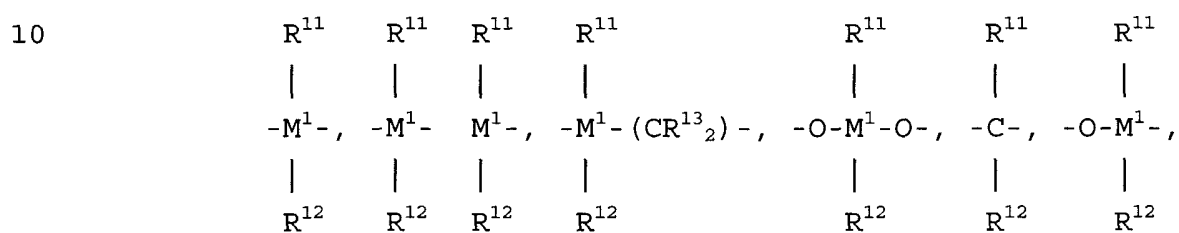
25 C_{6-10} -arylgrupp;

30 R^4 är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-20} -alkylgrupp, en C_{1-20} -fluoralkylgrupp, en C_{6-30} -arylgrupp, en C_{6-30} -fluorarylgrupp, en C_{1-20} -alkoxylgrupp, en C_{2-20} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp eller en grupp $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ eller $-PR^{10}_2$, där R^{10} betecknar en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp eller en C_{6-10} -arylgrupp, varvid åtminstone en R^4 -grupp per indenylring är något annat än väte, eller två eller flera

35 R^4 -grupper bildar en ringstruktur med atomer som förenar desamma;

R^5 och R^6 är likadana eller olika och betecknar en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp som kan vara halogeniserad, C_{6-10} -arylgrupp, en C_{2-10} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{7-40} -alkylarylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en grupp $-NR^{10}_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ eller $-PR^{10}_2$, där R^{10} betecknar en halogenatom, en C_{1-10} -alkylgrupp eller en C_{6-10} -arylgrupp;

R^7 betecknar en grupp



15

$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ eller $=P(O)R^{11}$, där

R^{11} , R^{12} och R^{13} är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-20} -alkylgrupp, en C_{1-20} -fluoralkylgrupp, en C_{6-30} -arylgrupp, en C_{6-30} -fluorarylgrupp, en C_{1-20} -alkoxylgrupp, en C_{2-20} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en C_{7-40} -alkylarylgrupp eller R^{11} och R^{12} eller R^{11} och R^{13} bildar en ring med de atomer som förenar desamma och

25

M^1 är kisel, germanium eller tenn;

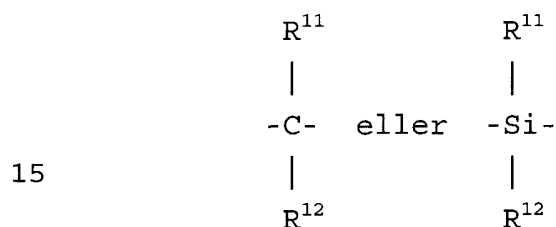
R^8 och R^9 är likadana eller olika och betecknar en väteatom, en halogenatom, en C_{1-20} -alkylgrupp, en C_{1-20} -fluoralkylgrupp, en C_{6-30} -arylgrupp, en C_{6-30} -fluorarylgrupp, en C_{1-20} -alkoxylgrupp, en C_{2-20} -alkenylgrupp, en C_{7-40} -arylalkylgrupp, en C_{8-40} -arylalkenylgrupp eller en C_{7-40} -alkylarylgrupp eller R^8 och R^9 bildar en ring med de atomer som förenar desamma;

30

R^{14} och R^{15} är likadana eller olika och betecknar en kolvätegrupp med en eller flera kärnor, vilken kolvätegrupp tillsammans med en zirkoniumatom kan bilda en skiktstruktur; och

5 m och n är likadana eller olika tal och är 0, 1 eller 2, varvid summan av talen m och n är 0, 1, eller 2.

8. Metalloccenblandning enligt patentkrav 7, kännetecknad av att i formeln (I) är R^1 och R^2 likadana eller olika och betecknar en metylgrupp eller en kloratom, 10 R^3 betecknar en väteatom, R^7 betecknar en grupp



och summan av talen n och m är 0 eller 1 och i formeln (Ia) är R^{14} och R^{15} likadana eller olika och betecknar en 20 fluorenyl-, indenyl- eller cyklopentadienylgrupp, vilka även kan vara substituerade.