



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101478 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.06.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08F 4/643, 10/00, C 07F 17/00, 5/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 884486

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.09.88

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag 27.01.88

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 29.09.88

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US88/00222

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

30.01.87 US 011471 P

21.12.87 US 133052 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Exxon Chemical Patents, Inc., 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036-0710, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Turner, Howard William, 303 Elder Glen, Webster, TX 77598, USA, (US)

2. Hlatky, Gregory George, 15900 Space Center Boulevard N-2, Houston, TX 77062, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Katalyytit, menetelmä näiden valmistamiseksi, ja polymerointiprosessit, joissa näitä katalyyttejä käytetään
Katalysatorer, förfaranden för framställning därav samt polymeriseringsförfaranden vari dessa katalysatorer används

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 1610-1611, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7410-7411,
J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 1718-1719

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Valmistetaan katalysaattori yhdistämällä bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdiste toiseen yhdisteeseen, joka käsittää protonin luovuttamaan kykenevän kationin sekä massiivisen, labiilin anionin, joka käsittää useita zirkoniumkationia stabiloimaan kykeneviä booriatomeja, jolloin zirkoniumkationin muodollinen koordinaatioluku on 3 ja valenssi +4 ja se on syntynyt yhdistämisen tuloksena. Monet siten syntyneet katalysaattorit ovat pysyviä ja eristettävissä ja ne voidaan ottaa talteen ja varastoida. Katalysaattorit voidaan esivalmistaa ja käyttää olefiinien polymeroimiseen tai ne voidaan muodostaa paikan päällä polymeroinnin aikana lisäämällä eri komponentit polymerointireaktion joukkoon. Tällöin katalysaattori syntyy yhdistetäessä molemmat komponentit lämpötilassa, joka on välillä -100 C - +300 C. Siten valmistetut katalysaattorit mahdollistavat paremman molekyylipainon

säädön eivätkä ne joudu reaktiotasapainon kääntymisen kohteeksi. Siten tuotetut katalysaattorit ovat myös vähemmän itsestään syttyviä kuin tavanomaisemmat Ziegler-Natta-olefiinipolymerointikatalysaattorit.

Katalyytit, menetelmä näiden katalyyttien valmistamiseksi, ja polymerointiprosessit, joissa näitä katalyyttejä käytetään

Tämä on osittain jatkoa US-patenttihakemukselle sarjanumero 011 471, jätetty 30. tammikuuta 1987.

Tämä keksintö liittyy katalyytteinä käyttökelpoisiin ainekoostumuksiin, menetelmään näiden katalyyttien valmistamiseksi, valmistusmenetelmään, joissa näitä ainekoostumuksia käytetään katalyytteinä, ja polymeerituotteisiin, jotka on valmistettu näillä katalyyteillä. Vielä erityisemmin tämä keksintö liittyy katalyyttikoostumuksiin, menetelmään mainittujen katalyyttikoostumusten valmistamiseksi, menetelmään olefiinien, diolefiinien ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymeroimiseksi, jossa menetelmässä käytetään näitä katalyyttejä, ja polymeerituotteisiin, jotka on valmistettu näillä katalyyttikoostumuksilla.

Liukoisten Ziegler-Natta-tyyppisten katalyyttien käyttö olefiinien polymeroinnissa on luonnollisesti sinänsä hyvin tunnettua. Yleensä nämä liukoiset järjestelmät sisältävät ryhmän IV-B metalliyhdisteen ja metallialkyylidikatalyytin, erityisesti alumiinidikatalyytin. Näiden katalyyttien eräs alasuku on se alasuku, joka sisältää ryhmän IV-B metallien, erityisesti titaanin bis(syklopentadienyli)yhdisteen ja alumiinialkyylidikatalyytin. Vaikka on olemassa teorioita, jotka koskevat liukoisten Ziegler-Natta-tyyppisten olefiinien polymerointikatalyyttien tämän alasukun aktiivisten katalyyttilajien todellista rakennetta, lienee yleisesti hyväksytty, että aktiivinen katalyyttilaji on ioni tai sen hajoamistuote, joka alkyloi olefiinin labiilin stabilointianionin läsnäollessa. Tämän teorian puolesta lienevät ensimmäiseksi puhuneet Breslow ja Newburg, ja Long ja Breslow, kuten käy ilmi heidän vastaavista artikkeleistaan julkaisuissa J. Am. Chem. Soc., 1959, Vol. 81, s. 81-86, ja J. Am. Chem. Soc., 1960, Vol. 82,

s. 1953-1957. Kuten näissä julkaisuissa on osoitettu, esittävät monet tutkimukset, että aktiivinen katalyyttilaji on titaanialkyylikompleksi tai siitä johdetut lajit, kun titaaniyhdistettä, nimittäin bis(syklopentadienyli)titaanidihalogenidia ja alumiinialkyyliä on käytetty katalyyttinä tai katalyytin emänuklidina. Ionien läsnäolon, jotka kaikki ovat tasapainossa titaaniyhdistettä käytettäessä, totesivat myös Dyachkovskii, Vysokomol. Soyedl., 1965, Vol. 7, s. 114-115 ja Dyachkovskii, Shilova ja Shilov julkaisussa J. Polym. Sci., Part C, 1967, s. 2333-2339. Että aktiivinen katalyyttilaji on kationikompleksi, kun käytetään titaaniyhdistettä, totesivat edelleen Eisch et al., julkaisussa J. Am. Chem. Soc., 1985, Vol. 107, s. 7219-7221.

Kun edellä mainitut artikkelit osoittavat tai esittävät, että aktiivinen katalyyttilaji on ionipari, ja erityisesti ionipari, jossa metalliaineosa on läsnä kationina tai sen hajoamistuotteena, ja kun nämä viittaukset osoittavat tai esittävät koordinaatiokemiaa tällaisten aktiivisten katalyyttien muodostamiseksi, osoittavat kaikki nämä artikkelit Lewis'in happoa sisältävän kokatalyytin käytön joko muodostamaan tai stabiloimaan aktiivisia ionisia katalyyttilajeja. Aktiivinen katalyytti on nähtävästi muodostunut kahden neutraalin aineosan (metalloseenin ja alumiinialkyylin) Lewis'in happo - Lewis'in emäs-reaktiolla, joka johtaa tasapainoon neutraalin, ilmeisesti epäaktiivisen additiotuotteen ja ioniparin välillä. Tämän tasapainon seurauksena on kilpailu anionista, jonka täytyy olla läsnä stabiloimassa aktiivisia kationikatalyyttiosia. Tämä tasapaino on luonnollisesti reversiibeli, ja tällainen palautuvuus deaktivoi katalyytin. Tämän lisäksi on edellä tarkasteltu katalyyttijärjestelmä altistettu myrkyttymiselle järjestelmässä läsnäolevien emäksisten epäpuhtauksien johdosta. Edelleen useat, elleivät kaikki edellä tarkastellut liuoksissa Ziegler-Natta-tyyppisissä katalyyttijärjestelmissä käytettävät Lewis'in hapot ovat ketjunsiiirtoaineita, ja sen seurauksena ne estävät tehokkaasti tuotepolymeerin molekyyli-

painon ja molekyyli-painojakautuman säädön. Vielä edelleen useimmat, elleivät kaikki tähän mennessä tarkastelluista kokatalyyteistä ovat erittäin syttymisherkkiä, ja sen seurauksena jonkin verran vaarallisia käyttää.

Edellä mainitut katalyyttijärjestelmät eivät yleensä ole olleet erityisen aktiivisia, kun on käytetty ryhmän IV-B metalleista zirkoniumia ja hafniumia. Hiljattain on kuitenkin havaittu, että voidaan muodostaa aktiivisia Ziegler-Natta-tyyppisiä katalyyttejä, kun käytetään bis(syklopentadienyli)hafnium- ja bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdisteitä yhdessä alumiinioksaanin kanssa. Kuten hyvin tiedetään, tarjoavat nämä järjestelmät lukuisia erilaisia etuja, mukaan lukien valtavasti suuremmat katalyyttiset aktiivisuudet kuin edellä mainitut bis(syklopentadienyli)titaanikatalyytit, ja polymeerien tuottamisen kapeammilla molekyyli-painojakautumilla kuin mitä saadaan tavanomaisilla Ziegler-Natta-katalyyteillä. Nämä järjestelmät ovat edelleen alttiita myrkyttymiselle kun läsnä on emäksisiä epäpuhtauksia, ja ne vaativat kuitenkin sietämättömän alumiinioksaaniylimäärän toimiakseen tehokkaasti. Tämän lisäksi eivät hafniumia sisältävät järjestelmät ole yhtä aktiivisia kuin zirkoniumia sisältävät järjestelmät ainakaan silloin, kun niitä käytetään homopolymerointiin. Tämän ovat todenneet Giannetti, Nicoletti ja Mazzocchi julkaisussa *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1985, Vol. 23, s. 2117-2133, jotka väittävät, että bis(syklopentadienyli)hafniumyhdisteiden etyleenin polymerointiasteet olisivat viisi - kymmenen kertaa hitaammat kuin vastaavilla bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdisteillä, kun taas näiden kahden katalyytin välillä oli vähän eroa niiden muodostamien polyetyleenien molekyyli-painoissa.

Tähän mennessä esitettyjen koordinaatiokatalyyttijärjestelmien lukuisten puutteiden valossa käy helposti ilmi tarve paremmasta koordinaatiojärjestelmästä, joka: (1) sallii paremman molekyyli-painon ja molekyyli-painojakautuman säädön; (2)

ei ole altistettu aktivoinnin tasapainottumiselle; ja (3) eikä sisällä ei-toivotun kokatalyytin käyttöä.

Nyt on havaittu, että tekniikan tason mukaisten olefiinien polymerointikatalyyttien edellä mainitut ja muut epäkohdat voidaan välttää tai ainakin vähentää niitä esillä olevan keksinnön ionisilla katalyyteillä ja niiden avulla kehitetyllä parannetulla olefiinien, diolefiinien ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymerointimenetelmällä. Siksi on tämän keksinnön eräs tehtävä kehittää parannettu olefiinien, diolefiinien ja asetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymeroinnissa käyttökelpoinen ioninen katalyyttijärjestelmä. Tämän keksinnön toinen tehtävä on luoda menetelmä tällaisten katalyyttien valmistamiseksi. Eräs tämän keksinnön muu tehtävä on luoda tällaisia katalyyttejä käyttävä parannettu polymerointimenetelmä. Edelleen on eräs tämän keksinnön tehtävä kehittää sellainen parannettu katalyytti, joka ei ole altistettu tasapainon muutokselle. Vielä eräs tämän keksinnön tehtävä on kehittää sellainen parannettu katalyytti, joka voi sallia tuotepolymeerin molekyylipainon ja molekyylipainojakautuman parannetun säädön. Ja vielä eräs tämän keksinnön tehtävä on kehittää sellainen parannettu katalyytti, jota käytettäessä syttymisvaara on pienempi. Eräs tämän keksinnön tehtävä on myös saada aikaan tällä parannetulla katalyytillä tuotettuja polymeerituotteita, joilla on suhteellisen kapeat molekyylipainojakautumat, ja jotka ovat vapaita tietyistä metallisista epäpuhtauksista. Edellä mainitut ja vielä muut tämän keksinnön tarkoitukset ja edut käyvät ilmi jäljempänä olevasta kuvauksesta ja siihen sisällytetyistä esimerkeistä.

Tämän keksinnön mukaisesti saavutetaan edellä olevat ja muut edut ja hyödyt katalyytillä ja sen käytöllä, joka on valmistettu yhdistämällä vähintään kaksi aineosaa, joista ensimmäinen on liukoinen bis(syklopentadienyli)substituoitu ryhmän IV-B metalliyhdiste, joka sisältää ainakin yhden ligandin, joka on yhdistetty Lewis'in tai Bronsted'in happoon tuotta-

maan siten ryhmän IV-B metallikationi, ja toinen yhdiste, joka koostuu protonin luovuttamaan kykenevästä kationista ja joka reagoi palautumattomasti mainitun ryhmän IV-B metallin ligandin kanssa vapauttaen vapaan neutraalin sivutuotteen ja yhteensopivan ei-koordinoivan anionin, joka sisältää lukuisia booriatomeja, joka yhteensopiva ei-koordinoiva anioni on stabiili, suuri ja labiili. Ryhmän IV-B liukoisen metalliyhdisteen on kyettävä muodostamaan kationi, jonka muodollinen koordinaatioluku on 3 ja valenssi +4, kun mainittu ligandi on vapautettu siitä. Toisen yhdisteen anionin on kyettävä stabiloimaan ryhmän IV-B metallikationikompleksi estämättä ryhmän IV-B metallikationin tai sen hajoamistuotteen kykyä toimia katalyyttinä, ja sen on oltava riittävän labiili sallimaan polymeroinnin aikana korvautuminen olefiinilla, diolefiinilla tai asetyleenisesti tyydyttämättömällä monomeerillä. Esimerkiksi Bochmann ja Wilson ovat julkaisussa (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, s. 1610-1611) selostaneet, että bis(syklopentadienyli)titaani reagoi tetrafluoriboorihapon kanssa muodostaen bis(syklopentadienyli)metyylititaanitetrafluoriboraattia. Anioni on kuitenkin riittämättömän labiili korvautukseen etyleenillä.

Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Kuten aiemmin on mainittu, liittyy tämä keksintö katalyytteihin, menetelmään tällaisten katalyyttien valmistamiseksi, menetelmään tällaisten katalyyttien käyttämiseksi, ja tällaisilla katalyyteillä tuotettuihin polymeerituotteisiin. Katalyytit ovat erityisen käyttökelpoisia olefiinien, diolefiinien ja asetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymeroinnissa. Parannetut katalyytit on valmistettu yhdistämällä ainakin yksi ensimmäinen yhdiste, joka on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmän IV-B metallin bis(syklopentadienyli)johdannainen, joka kykenee muodostamaan kationin, jonka koordinaatioluku on muodollisesti 3 ja valenssi +4, ja ainakin yksi toinen yhdiste, joka kykenee luovuttamaan protonin ja yhteensopivan ei-koordinoivan anionin, joka sisältää lukuisia booriatomeja, joka anioni on sekä suuri että

labiili, ja pystyy stabiloimaan ryhmän IV-B metallikationin haittaamatta mainitun ryhmän IV-B metallikationin tai sen hajoantumistuotteiden kykyä polymeroida alfaolefiineja, diolefiineja ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä.

Kaikki tässä olevat viittaukset alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukkoon viittaavat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukkoon, jonka on julkaissut ja johon omaa tekijänoikeudet CRC Press, Inc., 1984. Kaikki viittaukset tällaiseen alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukkoon ovat siis viittauksia ryhmään tai ryhmiin sellaisina kuin ne kuvataan tässä alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukossa.

Ilmaisu "yhteensopiva ei-koordinoiva anioni" tarkoittaa tässä käytettynä anionia, joka ei ole koordinoitu mainittuun kationiin tai on mainittuun kationiin vain heikosti koordinoitunut pysyen riittävän labiilina ollakseen korvattavissa neutraalilla Lewis'in emäksellä. Ilmaisu "yhteensopiva ei-koordinoiva anioni" viittaa erityisesti anioniin, joka tämän keksinnön katalyytin stabilointianionina toimiessaan ei siirrä anionista substituenttia tai sen osaa kationiin muodostamaan siten neutraalia neljäkoordinaattista metallooseeniä ja neutraalia boorisivutuotetta. Yhteensopivia anioneja ovat ne, jotka eivät huonone neutraaleiksi, kun alunperin muodostettu kompleksi hajoaa.

Ryhmän IV-B metalliyhdisteet, ja erityisesti titaani-, zirkonium- ja hafniumyhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön parannetun katalyytin ensimmäisinä yhdisteinä, ovat titaanin, zirkoniumin ja hafniumin bis(syklopentadienyli)johdannaisia. Yleensä voidaan käyttökelpoiset titaani-, zirkonium- ja hafniumyhdisteet kuvata seuraavilla yleisillä kaavoilla:

1. $(A-Cp)MX_1X_2$
2. $(A-Cp)M\overline{X'_1X'_2}$
3. $(A-Cp)ML$
4. $(Cp^*)(CpR)MX_1$

joissa:

M on metalli, joka on valittu titaanista (Ti), zirkoniumista (Zr) ja hafniumista (Hf) koostuvasta ryhmästä; (A-Cp) on joko $(Cp)(Cp^*)$ tai $Cp-A'-Cp^*$, ja Cp ja Cp^* ovat samanlaiset tai erilaiset substituoidut tai substituomattomat syklopentadienyyliiradikaalit, jossa A' on kovalenttinen silloitusryhmä, joka sisältää ryhmän IV-A alkuaineen; L on olefiini, diolefiini tai aryyliiligandi; X_1 ja X_2 ovat riippumattomasti valittuja ryhmästä, joka koostuu hydridiradikaaleista, hydrokarbyyliiradikaaleista, joissa on noin 1-20 hiiliatomia, substituoiduista hydrokarbyyliiradikaaleista, joissa 1 tai useampia vetyatomeja on korvattu halogeeniatomilla, ja joissa on noin 1-20 hiiliatomia, organometalloidiradikaaleista, jotka sisältävät ryhmän IV-A alkuaineen, ja joissa jokainen mainitun organometalloidin organo-osaan sisällytetty hydrokarbyylisubstituentti sisältää riippumattomasti 1-20 hiiliatomia ja vastaavista; X'_1 ja X'_2 ovat liittyneet ja sidottuja metalliatomiin muodostamaan metalliasyklin, jossa metalli, X'_1 ja X'_2 muodostavat hydrokarbosityklisen renkaan, joka sisältää noin 3-20 hiiliatomia; R on substituentti, mieluiten hydrokarbyylisubstituentti, jossa on noin 1-20 hiiliatomia yhdessä syklopentadienyyliiradikaaleista, joka myös on sidottu metalliatomiin.

Jokainen syklopentadienyyliissä oleva hiiliatomi voi riippumattomasti olla substituomaton tai substituoitu samanlaisella tai erilaisella radikaalilla, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydrokarbyyliiradikaalit, substituoidut hydrokarbyyliiradikaalit, joissa yksi tai useampia vetyatomeja on korvattu halogeeniatomilla, hydrokarbyylisubstituoidut metallo-

diradikaalit, joiden metalloidi on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmästä IV-A, halogeeniradikaalit ja vastaavat. Sopivat hydrokarbyyliradikaalit ja substituoidut hydrokarbyyliradikaalit, jotka voivat olla substituoituja ainakin yhteen syklopentadienyylin vetyatomiin, sisältävät noin 1-20 hiiliatomia ja sisältävät suorat ja haaroittuneet alkyyliradikaalit, sykliset hiilivetyradikaalit, alkyylisubstituoidut sykliset hiilivetyradikaalit, aromaattiset radikaalit ja vastaavat. Vastaavasti, ja kun X_1 ja/tai X_2 on hydrokarbyyli- tai substituoitu hydrokarbyyliradikaali, voi kumpikin riippumattomasti sisältää noin 1-20 hiiliatomia ja olla suora tai haaroittunut alkyyliradikaali, syklinen hydrokarbyyliradikaali, alkyylisubstituoitu syklinen hydrokarbyyliradikaali, aromaattinen radikaali tai alkyylisubstituoitu aromaattinen radikaali. Sopiviin organometalloidiradikaaleihin kuuluvat mono-, di- ja trisubstituoidut ryhmän IV-A alkuaineiden organometalloidiradikaalit, joissa jokainen hydrokarbyyliryhmistä sisältää noin 1-20 hiiliatomia. Sopiviin organometalloidiradikaaleihin kuuluvat trimetyylisilyyli, trietyylisilyyli, etyyli-dimetyylisilyyli, metyyli-dietyylisilyyli, trifenyyligermyyli, trimetyyligermyyli ja vastaavat.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön parannetun katalyytin valmistuksessa ovat dihydrokarbyylisubstituoidut bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten bis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)dietyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)dipropyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)dibutyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)difenyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)dineopentyylizirkonium, bis(syklopentadienyyli)di(m-tolyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)di(p-tolyyli)zirkonium ja vastaavat; (monohydrokarbyylisubstituoidut syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten (metyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(metyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (etyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja

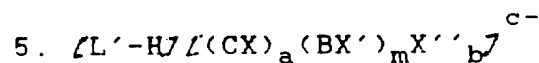
bis(etyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (propyyli-syklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(propyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (n-butyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(n-butyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (t-butyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(t-butyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (bentsyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(bentsyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (difenyylimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(difenyylimetyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (metyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(metyylisyklopentadienyyli)sirkonidihydridi, (etyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(etyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (propyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(propyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (n-butyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli) ja bis(n-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (t-butyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(t-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (bentsyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(bentsyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (difenyylimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(difenyylimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi ja vastaavat; (polyhydrokarbyylisubstituoidut syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten (dimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(dimetyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (trimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (tetrametyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(tetrametyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (permetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(permetyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (etyylitetrametyylisyklopen-

tadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis (etyylitetrametyyli-
syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (indenyyli)(syklopenta-
dienyyli)- ja bis(indenyyli)(syklopentadienyyli)dimetyylizir-
konium, (dimetyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja
bis(dimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (trimetyy-
lisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyyli-
syklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (tetrametyylisyklopen-
tadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(tetrametyylisyklopen-
tadienyyli)zirkoniumdihydridi, (permetyylisyklopentadienyy-
li)(syklopentadienyyli)- ja bis(permetyylisyklopentadienyyli)-
zirkoniumdihydridi, (etyylitetrametyylisyklopentadienyyli)-
(syklopentadienyyli)- ja bis (etyylitetrametyylisyklopenta-
dienyyli)zirkoniumdihydridi, (indenyyli)(syklopentadienyyli)-
ja bis(indenyyli)zirkoniumdihydridi ja vastaavat: (metalli-
hydrokarbyylisubstituoidut syklopentadienyyli)zirkoniumyhdis-
teet, kuten (trimetyylisilyylisyklopentadienyyli)(syklopenta-
dienyyli)- ja bis(trimetyylisilyylisyklopentadienyyli)dimetyy-
lizirkonium, (trimetyyligermyylisyklopentadienyyli)(syklo-
pentadienyyli)- ja bis(trimetyyligermyylisyklopentadienyyli)-
dimetyylizirkonium, (trimetyylitannyyylisyklopentadienyyli)-
(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyylitannyyylisyklopenta-
dienyyli)dimetyylizirkonium, (trimetyyliplumbyylisyklopenta-
dienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyyliplumbyyli-
syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, (trimetyylisilyylisyk-
lopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyylisilyy-
lisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (trimetyyligermyyli-
syklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyyliger-
myylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (trimetyylitan-
nyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(trimetyy-
listannyyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, (trimetyyli-
plumbyylisyklopentadienyyli)(syklopentadienyyli)- ja bis(tri-
metyyliplumbyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, ja vas-
taavat; (halogeenisubstituoidut syklopentadienyyli)zirkonium-
yhdisteet, kuten (trifluorimetyylisyklopentadienyyli)(syklo-
pentadienyyli)- ja bis(trifluorimetyylisyklopentadienyyli)di-
metyylizirkonium, (trifluorimetyylisyklopentadienyyli)(syklo-

pentadienyyli)- ja bis(trifluorimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi ja vastaavat; silyylisubstituoidut bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten bis(syklopentadienyyli)(trimetyylisilyyli)(metyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)(trifenyylisilyyli)(metyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)/tris(dimetyylisilyyli)silyyli/(metyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)/bis(mesityyli)silyyli/(metyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)(trimetyylisilyyli)(trimetyylisilyylimetyyli)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)(trimetyylisilyyli)(bentsyyli)zirkonium ja vastaavat; (silloitetut syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten metyleenibis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, etyleenibis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, dimetyylisilyylibis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkonium, metyleenibis(syklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi, etyleenibis(syklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi ja dimetyylisilyylibis(syklopentadienyyli)zirkoniumdihydridi ja vastaavat; zirkoniumasyklit, kuten bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniumasyklobutaani, bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniumasyklopentaani, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumaandaani ja vastaavat; diolefiini ja aryyniligandisubstituoidut bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten bis(syklopentadienyyli)(1,3-butadieeni)zirkonium, bis(syklopentadienyyli)(2,3-dimetyyli-1,3-butadieeni)zirkonium, bis(pentametyylisyklopentadienyyli)(bentsyyni)zirkonium ja vastaavat; (hydrokarbyyli)(hydridi)bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, kuten bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniumfenyylihydridi, bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniummetyylihydridi ja vastaavat; ja bis(syklopentadienyyli)zirkoniumyhdisteet, joissa syklopentadienyyli-radikaalissa oleva substituentti on sidottu metalliin, kuten (pentametyylisyklopentadienyyli)(tetrametyylisyklopentadienyyli)metyleeni)zirkoniumhydridi, (pentametyylisyklopentadienyyli)(tetrametyylisyklopentadienyyli)metyleeni)zirkoniumhydridi, (pentametyylisyklopentadienyyli)(tetrametyylisyklopentadienyyli)metyleeni)fenyylizirkonium ja vastaavat.

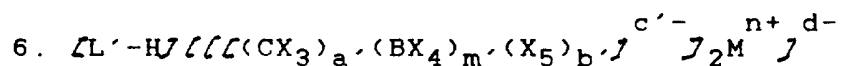
Vastaavat luettelo voitaisiin tehdä kuvaavista bis(syklopentadienyli)hafnium- ja bis(syklopentadienyli)titaaniyhdisteistä, mutta koska luettelo olisi lähes samanlainen suhteessa jo esitetyn bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdisteiden luettelon kanssa, ei tällaista luetteloa pidetä oleellisena asian täydelleen ymmärtämiseksi. Ammattimiehet ovat kuitenkin tietoisia siitä, ettei määrättyjä edellä lueteltuja bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdisteitä vastaavia bis(syklopentadienyli)hafnium- eikä bis(syklopentadienyli)titaaniyhdisteitä tunneta. Luettelo olisi siksi näiden yhdisteiden määrän verran lyhyempi. Muut bis(syklopentadienyli)titaaniyhdisteet kuin myös bis(syklopentadienyli)hafniumyhdisteet kuin myös muut bis(syklopentadienyli)zirkoniumyhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön katalyyttikoostumuksissa, ovat luonnollisesti ammattimiehelle ilmeisiä.

Yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia toisena aineosana tämän keksinnön katalyytin valmistuksessa, sisältävät kationin, joka on protonin luovuttamaan kykenevä Bronsted'in happo ja sen kanssa yhteensopiva anioni, joka sisältää lukuisia booriatoimia, joka anioni on suhteellisen suuri, kykenevä stabiloimaan ne aktiiviset katalyyttilajit, jotka syntyvät, kun nämä kaksi yhdistettä yhdistetään, ja mainittu anioni on riittävän labiili ollakseen korvattavissa olefiinisilla, diolefiinisilla ja asetyleenisesti tyydyttämättömillä aineilla tai muilla Lewis'in emäksillä, kuten eettereillä, nitriileillä ja vastaavilla. Yleisesti voi tämän keksinnön katalyyttien valmistuksessa käyttökelpoinen toinen yhdiste olla mikä tahansa yhdiste, jota voidaan kuvata seuraavalla yleisellä kaavalla:



jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumkationi, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyliradikaalilla, jossa on noin 1-20 hiiliatomia, tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, jossa yksi tai useampi vetyatomi on korvattu halogeeniatomilla, ja joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia, fosfoniradikaaleilla, substituoiduilla fosfoniradikaaleilla, joissa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyliradikaalilla, joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia, tai hydrokarbyyliradikaalilla, jossa 1 tai useampi vetyatomeista on korvattu halogeeniatomilla, ja joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia ja vastaavilla; B ja C ovat vastaavasti boori ja hiili; X, X' ja X'' ovat radikaaleja, jotka on riippumattomasti valittu ryhmästä, joka koostuu hydridiradikaaleista, halidiraadikaaleista, hydrokarbyyliradikaaleista, jotka sisältävät noin 1-20 hiiliatomia, substituoiduista hydrokarbyyliradikaaleista, joissa yksi tai useampi vetyatomeista on korvattu halogeeniatomilla, ja jotka sisältävät noin 1-20 hiiliatomia, organometalloidiradikaaleista, joissa jokainen organo-osassa oleva hydrokarbyylisubstituutio sisältää noin 1-20 hiiliatomia ja mainittu metalli on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmästä IV-A ja vastaavista; a ja b ovat kokonaislukuja ≥ 0 ; c on kokonaisluku ≥ 1 ; a + b + c = tasalukuinen, välillä 2-8 oleva kokonaisluku; ja m on kokonaisluku väliltä 5-22.



jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyliradikaalilla, joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia, tai substituoitu hydrokarbyyliradikaali, jossa 1 tai useampia vetyatomeja on korvattu halogeeniatomilla, ja joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia, fosfoniradikaali, substituoitu fosfoniradikaali, jossa

jopa 3 vetyatomia on korvattu noin 1-20 hiiliatomia sisältävällä hydrokarbyyliradikaalilla, tai substituoitu hydrokarbyyliradikaali, jossa 1 tai useampi vetyatomi on korvattu halogeeniatomilla, ja joka sisältää noin 1-20 hiiliatomia ja vastaavia; B, C, M ja H ovat vastaavasti boori, hiili, siirtymäalueen metalli ja vety; X_3 , X_4 ja X_5 ovat radikaaleja, jotka on riippumattomasti valittu ryhmästä, joka koostuu hydridiradikaaleista, halidiradikaaleista, 1-20 hiiliatomia sisältävistä hydrokarbyyliradikaaleista, 1-20 hiiliatomia sisältävistä substituoiduista hydrokarbyyliradikaaleista, joissa yksi tai useampi vetyatomeista on korvattu halogeeniatomeilla, organometalloidiradikaaleista, joissa jokainen organoosan hydrokarbyylisubstituutio tai mainittu organometalloidi sisältää noin 1-20 hiiliatomia, ja mainittu metalli on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmästä IV-A ja vastaavista; a' ja b' ovat sama tai erilainen kokonaisluku ≥ 0 ; c' on kokonaisluku ≥ 2 ; $a' + b' + c' =$ tasalukuisen kokonaisluku välillä 4-8; m' on kokonaisluku 6-12; n on sellainen kokonaisluku, että $2c' - n = d$; ja d on kokonaisluku ≥ 1 .

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä toisista yhdisteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön katalyyttikoostumusten toisena aineosana ovat ammoniumsuolat, kuten ammonium-1-karbadodekaboraatti (käytettäessä 1-karbadodekaboraattia kuvaavana mutta ei rajoittavana vastaionina alla luetelluille ammoniumkationeille): monohydrokarbyylisubstituoidut ammoniumsuolat, kuten metyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, etyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, propyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, isopropyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, (n-butyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, aniliini-1-karbadodekaboraatti ja (p-tolyyli)ammoniumdodekaboraatti ja vastaavat; dihydrokarbyylisubstituoidut ammoniumsuolat, kuten dimetyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, dietyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, dipropyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, di-isopropyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, di-(n-butyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, dipro-

pyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, di-isopropyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, di(n-butyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, difenyliammonium-1-karbadodekaboraatti, di(p-tolyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti ja vastaavat; trihydrokarbyylisubstituoidut ammoniumsuolat, kuten trimetyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, tripropyyliammonium-1-karbadodekaboraatti, tri(n-butyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, trifenyliammonium-1-karbadodekaboraatti, tri(p-tolyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, N,N-dimetyylianiiliini-1-karbadodekaboraatti, N,N-dietyylianiiliini-1-karbadodekaboraatti ja vastaavat.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä kaavaa 5 vastavista toisista yhdisteistä (käyttäen tri(n-butyyli)ammoniumia kuvaavana mutta ei rajoittavina vastaionina alla luetelluille anioneille) ovat anionien suolat, kuten bis[tri(n-butyyli)ammonium]nonaboraatti, bis[tri(n-butyyli)ammonium]dekaboraatti, bis[tri(n-butyyli)ammonium]dodekaboraatti, bis[tri(n-butyyli)ammonium]dekaklooridekaboraatti, bis[tri(n-butyyli)ammonium]dodekaklooridodekaboraatti, tri(n-butyyli)ammonium-1-karbaundekaboraatti, tri(n-butyyli)ammonium-1-karbadodekaboraatti, tri(n-butyyli)ammonium-1-trimetyylisilyyli-1-karbadodekaboraatti, tri(n-butyyli)ammoniumdibromi-1-karbadodekaboraatti, ja vastaavat; boraanin ja karboraanin boraani- ja karboraanikompleksit ja suolat, kuten dekaboraani(14), 7,8-dikarbaundekaboraani(13), 2,7-dikarbaundekaboraani(13), undekahydrido-7,8-dimetyyli-7,8-dikarbaundekaboraani, dodekahydrido-11-metyyli-2,7-dikarbaundekaboraani, tri(n-butyyli)ammoniumundekaboraatti(14), tri(n-butyyli)ammonium-6-karbadekaboraatti(12), tri(n-butyyli)ammonium-7-karbaundekaboraatti(13), tri(n-butyyli)ammonium-7,8-dikarbaundekaboraatti(12), tri(n-butyyli)ammoniumdodekahydrido-8-metyyli-7,8-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butyyli)ammoniumundekahydrido-8-etyyli-7,9-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butyyli)ammoniumundekahydrido-8-etyyli-7,9-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butyyli)ammoniumundekahydrido-8-butyyli-7,9-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butyyli-

li) ammoniumundekahydrido-8-allyyli-7,9-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butylyli)ammoniumundekahydrido-9-trimetyylisilyyli-7,8-dikarbaundekaboraatti, tri(n-butylyli)ammoniumundekahydrido-4,6-dibromi-7-karbaundekaboraatti ja vastaavat, boraanit ja karboraanit ja boraanien ja karboraanien suolat, kuten 4-karbanoboraani(14), 1,3-dikarbanoboraani(13), 6,9-dikarbadekaboraani(14), 1,3-dikarbanonaboraani(14), 6,9-dikarbadekaboraa- ni(14), dodekahydrido-1-fenylyli-1,3-dikarbanonaboraani, dode- kahydrido-1-metyyli-1,3-dikarbanonaboraani, undekahydrido- 1,3-dimetyyli-1,3-dikarbanonaboraani, ja vastaavat.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä kaavaa 6 vastaa- vista toisista yhdisteistä (käyttäen tri(n-butylyli)ammoniumia kuvaavana mutta ei rajoittavana vastaionina alla luetelluille anioneille) ovat metallakarboraanin ja metallaboraainin anio- nit, kuten tri(n-butylyli)ammoniumbis(nonahydrido-1,3-dikarba- nonaboraatti)kobaltaatti(III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(unde- kahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)ferraatti(III), tri(n- butylyli)ammoniumbis(undekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)- kobaltaatti(III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(undekahydrido- 7,8-dikarbaundekaboraatti)nikkelaatti(III), tri(n-butylyli)- ammoniumbis(undekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)kupraat- ti(III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(undekahydrido-7,8-dikarba- undekaboraatti)auraatti(III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(nona- hydrido-7,8-dimetyyli-7,8-dikarbaundekaboraatti)ferraatti- (III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(nonahydrido-7,8-dimetyyli- 7,8-dikarbaundekaboraatti)kromaatti(III), tri(n-butylyli)ammo- niumbis(tribromioktahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)kobal- taatti(III), tri(n-butylyli)ammoniumbis(dodekahydridodikabardo- dekaboraatti)kobaltaatti(III), bis(tri(n-butylyli)ammonium⁷- bis(dodekahydridodekaboraatti)nikkelaatti(III), tris(tri(n-bu- tylyli)ammonium⁷bis(undekahydrido-7-karbaundekaboraatti)kro- maatti(III), bis(tri(n-butylyli)ammonium⁷bis(undekahydrido-7- karbaundekaboraatti)manganaatti(IV), bis(tri(n-butylyli)ammo- niium⁷bis(undekahydrido-7-karbaundekaboraatti)kobaltaatti(III),

bis(tri(n-butyyli)ammonium)bis(undekahydrido-7-karbaundekabokraatti)nikkelaatti(IV) ja vastaavat. Kuvaavina toisina yhdisteinä voitaisiin kuvaavista fosfoniyhdisteistä laatia samanlainen luettelo, mutta lyhyiden vuoksi todetaan yksinkertaisesti, että lueteltuja ammonium- ja substituoituja ammoniumsuoloja vastaavia fosfoni- ja substituoituja fosfonisuoloja voitaisiin käyttää tämän keksinnön toisina yhdisteinä.

Yleensä, ja koska useimmat edellä identifioidut ensimmäiset aineosat voidaan yhdistää useimpien edellä identifioitujen toisten aineosien kanssa tuottamaan aktiivinen olefiinien polymerointikatalyytti, on jatkuvien polymerointitoimenpiteiden kannalta tärkeää, että joko alunperin muodostettu metallikationi tai sen hajoamistuote on suhteellisen stabiili olefiinien polymerointikatalyytti.

On myös tärkeää, että toisen yhdisteen anioni on ammoniumsuloja käytettäessä stabiili hydrolyysille. Edelleen on tärkeää, että toisen aineosan happamuus on riittävä suhteessa ensimmäiseen aineosaan helpottamaan tarvittavaa protonin siirtymistä. Tätä vastaten on myös metallikompleksin emäksisyyden oltava riittävä helpottamaan tarvittavaa protonin siirtymistä. Määrätyt metalloseeniyhdisteet - käyttäen bis(pentametyyli-syklopentadienyli)dimetyylihafniumia kuvaavana, mutta ei rajoittavana esimerkkinä - ovat vastustuskykyisiä reagoimaan muiden kuin kaikkein vahvimpien Bronsted'in happojen kanssa, eivätkä ne siksi ole sopivia ensimmäisiksi aineosiksi muodostamaan tässä kuvattua katalyyttiä. Yleensä bis(syklopentadienyli)metalliyhdisteitä, jotka voidaan hydrolysoida vesiliuoksissa, voidaan pitää sopivina ensimmäisinä aineosina muodostamaan tässä kuvattu katalyytti.

Tämän keksinnön aktiivisen katalyytin muodostamiseksi olisi halutun kationin ja stabilointianionin suhteen huomattava, että nämä kaksi aktiivisen katalyytin muodostamiseksi yhdistettyä yhdistettä on valittava siten, että varmistetaan anio-

nin korvautuminen monomeerillä tai muulla neutraalilla Lewis-emäksellä. Tämä voitaisiin tehdä steerisellä estämisellä, joka on tuloksena syklopentadienyylin hiiliatomien substituutiosta kuin myös itse anionin substituutioista. Perhydrokarbyylisubstituoitujen syklopentadienyylimetalliyhdisteiden ja/tai suurten toisten aineosien käyttö ei yleensä estä haluttua yhdistelmää, ja se tuottaa käytännössä yleensä labiilimpia anioneja. Tästä olisi seurauksena, että perhydrokarbyylisubstituoituja syklopentadienyyliradikaaleja sisältäviä metalliyhdisteitä (ensimmäisiä aineosia) voitaisiin käyttää tehokkaasti laajemman toisten yhdisteiden joukon kanssa kuin sellaisia metalliyhdisteitä, jotka sisältävät substituomatomia syklopentadienyyliradikaaleja. Käytännössä olisivat perhydrokarbyylisubstituoituja syklopentadienyyliradikaaleja sisältävät yhdisteet yleensä tehokkaita käytettäessä yhdessä toisten aineosien kanssa, joissa on sekä suurempia että pienempiä anioneja. Koska syklopentadienyyliradikaaleissa olevien substituutioiden määrä ja koko kuitenkin on rajoitettu, saadaan tehokkaampia katalyyttejä toisilla yhdisteillä, jotka sisältävät suurempia anioneja, kuten ne, jotka aiemmin esitetty yhtälö 6 sulkee sisäänsä, ja ne joilla yhtälössä 5 on suuremmat $m:n$ arvot. Näissä tapauksissa on edelleen edullisinta, että käytettäessä yhtälön 5 piiriinsä sulkemia yhdisteitä, $a + b + c = 2$. Toisilla yhdisteillä, joissa $a + b + c =$ tasalukuinen kokonaisluku, joka on 4 tai suurempi, on happamia B-H-B-osia, jotka voivat reagoida edelleen muodostetun metallikationin kanssa, mikä johtaa katalyyttisesti epäaktiivisiin yhdisteisiin.

Katalyytti voidaan yleensä valmistaa yhdistämällä nämä kaksi aineosaa sopivassa liuottimessa lämpötilassa, joka on alueella noin -100°C - noin 300°C . Katalyyttiä voidaan käyttää polymeroimaan alfaolefiineja ja asetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä, joissa on noin kahdesta kahdeksaantoista hiiliatomia, ja diolefiineja, joissa on noin neljästä kahdeksaantoista hiiliatomia, joko yksinään tai yhdessä toistensa kans-

sa. Katalyyttiä voidaan myös käyttää polymeroimaan alfaolefiineja, diolefiineja ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä yhdessä muiden tyydyttämättömien monomeerien kanssa. Yleensä polymerointi suoritetaan olosuhteissa, jotka ovat sinänsä hyvin tunnettuja tämäntyyppisten monomeerien polymeroinnista. On luonnollisesti käsitettävä, että katalyyttijärjestelmä muodostuu paikan päällä jos sen aineosat lisätään suoraan polymerointiprosessiin ja polymerointiprosessissa käytetään sopivaa liuotinta tai laimenninta. On kuitenkin suositeltavaa muodostaa katalyytti erillisessä vaiheessa ennen sen lisäämistä polymerointivaiheeseen. Vaikka katalyytti ei sisällä paloherkkiä ainelajeja, ovat katalyytin aineosat herkkiä sekä kosteudelle että hapelle, ja sitä tulisi käsitellä ja kuljettaa inertissä suojakaasussa, kuten työssä, argonissa tai heliumissa.

Kuten aiemmin on osoitettu, valmistetaan tämän keksinnön parannettu katalyytti yleensä sopivassa liuottimessa tai laimentimessa. Sopiviin liuottimiin tai laimentimiin kuuluvat kaikki liuottimet, jotka tunnetaan ennestään käyttökelpoisina liuottimina olefiinien polymeroinnissa. Täten sopiviin liuottimiin kuuluvat, mutta niihin rajoittunutta, suora- ja haaraketjuiset hiilivedyt, kuten isobutaani, butaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani ja vastaavat, sykliset ja alisykliset hiilivedyt, kuten sykloheksaani, metyyliisykloheksaani, metyyliisykloheptaani ja vastaavat, ja aromaattiset ja alkyyli-substituoidut aromaattiset yhdisteet, kuten bentseeni, tolueni, ksyleeni ja vastaavat. Sopiviin liuottimiin kuuluvat myös emäksiset liuottimet, kuten klooribentseeni, dikloorimeetaani ja propyylikloridi, jotka eivät tähän mennessä ole olleet käyttökelpoisia polymerointiliuottimia, kun on käytetty tavanomaisia Ziegler-Natta-tyyppisiä polymerointikatalyyttejä.

Keksijöiden haluamatta sitoutua mihinkään erityiseen teoriaan on kuitenkin uskottavaa, että kun nämä kaksi yhdistettä, joita käytetään tämän keksinnön parannettujen katalyyttien valmistuksessa, yhdistetään sopivassa liuotuksessa tai laimentimessa, koko toisen yhdisteen kationi tai osa siitä (protoni) yhdistyy yhden metallia sisältävän (ensimmäisen) aineosan substituentin kanssa. Siinä tapauksessa, että ensimmäisen yhdisteen kaava vastaa aiemmin esitettyä yleistä kaavaa 1, vapautuu neutraali yhdiste, joka joko jää liuokseen tai vapautuu kaasuna. Tämän suhteen olisi huomattava, että jos toisen yhdisteen kationi on protoni, ja metallia sisältävässä (ensimmäisessä) yhdisteessä joko X_1 tai X_2 on hydridi, voi vapautua vetykaasua. Vastaavasti, jos toisen yhdisteen kationi on protoni, ja joko X_1 tai X_2 on metyyliiradikaali, voi kaasuna vapautua metaania. Niissä tapauksissa, joissa ensimmäisillä yhdisteillä on yleisiä kaavoja 2, 3 ja 4 vastaava kaava, on yksi metallia sisältävän (ensimmäisen) aineosan substituentaista protonoitu, mutta yleensä metallista ei vapaudu substituenttia. On suositeltavaa, että metallia sisältävän (ensimmäisen) aineosan suhde toiseen aineosaan on noin 1:1 tai suurempi. Toisen yhdisteen kationiin konjugoitu emäs, jos sellainen osa on jäljellä, on neutraali yhdiste, joka jää liuokseen tai kompleksoituu muodostettuun metallikationiin, vaikka yleensä kationi valitaan siten, että kaikki konjugoidun emäksen sidokset metalliin ovat heikot tai niitä ei ole lainkaan. Näin ollen kun tämän konjugoidun emäksen steerinen koko kasvaa, se yksinkertaisesti jää liuokseen haittaamatta aktiivista katalyyttiä. Jos toisen yhdisteen kationi on esimerkiksi ammoniumioni, vapauttaa tämä ioni vetyatomin, joka sitten reagoi samoin kuin siinä tapauksessa, kun vetyatomi oli kationi, muodostaen kaasumaista vetyä, metaania tai vastaavaa, ja kationin konjugoitu emäs tulee olemaan ammoniakkia. Samalla tavoin, jos toisen yhdisteen kationi olisi hydrokarbyylisubstituoitu ammoniumioni, joka sisältää ainakin yhden vetyatomin, kuten tälle keksinnölle on oleellista, tulisi vetyatomi reagoimaan samalla tavalla kuin jos se olisi kationi ja kationin

konjugoitu emäs olisi amiini. Edelleen, jos toisen yhdisteen kationi olisi hydrokarbyylisubstituoitu fosfoni-ioni, joka sisältää ainakin yhden protonin, kuten tälle keksinnölle on oleellista, olisi kationin konjugoitu emäs fosfiini.

Haluamatta edelleenkään olla mihinkään erityiseen teoriaan sidottu on uskottavaa, että kun metallia sisältävä (ensimmäinen) aineosa on reagoinut toisen yhdisteen kanssa, katalyytin valmistukseen käytettyyn toiseen aineosaan alunperin sisällytetty ei-koordinoiva anioni yhtyy ja stabiloi metallikationin, jonka koordinaatioluku on muodollisesti 3 ja valenssi +4, tai sen hajoamistuotteen. Kationi ja anioni pysyvät näin yhdistyneinä siihen asti, kunnes katalyytti saatetaan kosketukseen yhden tai useamman olefiinin, diolefiinin ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa. Kuten aiemmin on osoitettu, on toiseen yhdisteeseen sisällytetyn anionin oltava polymeroinnin helpottamiseksi riittävän labiili sallimaan korvautuminen olefiinilla, diolefiinilla, tai asetyleenisesti tyydyttämättömällä monomeerillä.

Kuten aiemmin on kuvattu, yhdistyvät useimmat aikaisemmin mainitut ensimmäiset yhdisteet useimpiin aikaisemmin mainittuihin toisiin yhdisteisiin tuottamaan aktiivisen katalyytin, erityisesti aktiivisen polymerointikatalyytin. Kyseessä oleva aktiivinen katalyytti ei kuitenkaan ole aina riittävän stabiili salliakseen sen erottamisen ja sitä seuraavan tunnistuksen. Tämän lisäksi, ja koska useat alkuperäisistä metallikationeista ovat suhteellisen stabiileja, on käynyt ilmi, että alunperin muodostettu metallikationi voi hajota tuottaen siten joko aktiivisia polymerointikatalyyttilajeja tai katalyyttisesti epäaktiiveja lajeja. Keksijöiden haluamatta edelleenkään olla mihinkään tiettyyn teoriaan sitoutuneita, on uskottavaa, että aktiiviset katalyyttilajit, joita ei ole eristetty, mukaan lukien aktiiviset hajoamistuotteet, ovat samantyyppisiä kuin ne, jotka on eristetty ja kuvattu tarkasti, tai ne ainakin omaavat sen oleellisen rakenteen, kuten reak-

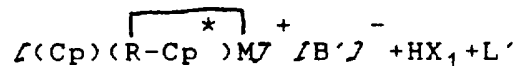
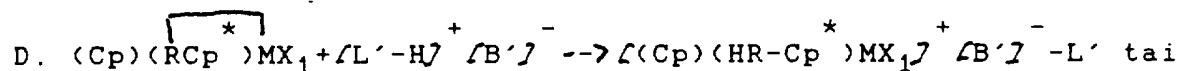
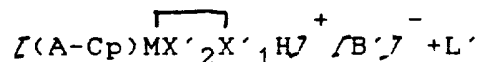
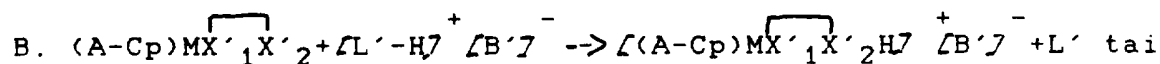
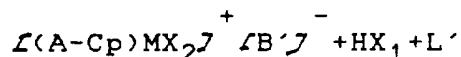
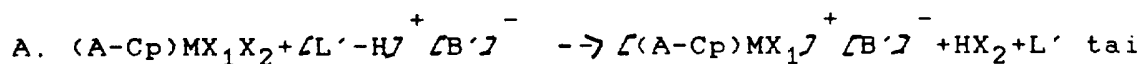
tiivisen metalli-hiilidokseen, joka vaaditaan katalyyttinä toimimiselta.

Haluamatta edelleenkään olla mihinkään tiettyyn teoriaan sitoutunut, ja kuten aiemmin on selitetty, on uskottavaa, että syklopentadienyylirenkaan substituution koko ja luonne sanelee tarvittavan stabilointianionin koon, joka tarvitaan synnyttämään erityisen aktiivinen olefiinien polymerointikatalyytti. Tässä suhteessa on luultavaa, että kun metallooseenikationissa olevan syklopentadienyyliradikaalin substituenttien lukumäärä laskee 5:stä 0:aan, tulee tietty anioni yhä vähemmän labiiliksi. Tämän vuoksi on ehdotettu, että kun metallooseenikationissa olevan syklopentadienyyliradikaalin substituutioiden lukumäärä vähenee 5:stä 0:aan, olisi käytettävä suurempia tai vähemmän reaktiivisia anioneja varmistamaan labiilisuus ja sallimaan erityisen aktiivisten katalyytilajien syntyminen.

Edellä kerrotun mukaisesti on valmistettu stabiileja, eristettäviä, tunnistettavia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä, kun bis(permetyylisyklopentadienyylidimetyylizirkoniumia on yhdistetty ja reagoitettu tri(n-butyyl)ammonium-7,8-dikarbaundekaboraatin(12) tai 7,8-dikarbaundekaboraanin(13) kanssa. Stabiili, eristettävä olefiinien polymerointikatalyytti on myös valmistettu, kun bis(etyylitetrametyylisyklopentadienyylidimetyylizirkoniumia on yhdistetty 7,8-dikarbaundekaboraanin(13) kanssa. Kummassakin tapauksessa stabiili polymerointikatalyytti valmistettiin lisäämällä reaktantit sopivaan liuottimeen tai laimentimeen lämpötilassa, joka oli alueella noin -100°C - 300°C . Tähän, ja muihin keksijöiden käytettävissä olevaan tietoon perustuen vaikuttaa selvältä, että erotettavia ja tunnistettavia polymerointikatalyyttejä voidaan valmistaa myös kun bis(perhydrokarbyylisubstituoitu syklopentadienyylimetalliyhdiste yhdistetään minkä tahansa tai useampien aiemmin identifioitujen toisten yhdisteiden kanssa. On myös valmistettu aktiivisia, mutta ei eristettyjä

polymerointikatalyyttejä, kun kussakin syklopentadienyylira-dikaalissa vähemmän kuin viisi hydrokarbyylisubstituutiota omaavia bis(syklopentadienyylizirkoniumyhdisteitä on reagoi-tettu sopivan, tämän keksinnön piiriin kuuluvan toisen yhdis-teen, ja erityisesti sellaisen toisen yhdisteen, jolla on suuremmat anionit, kanssa, joka sisältää protonin luovuttamaan kykenevän kationin, ja anionin, joka on riittävän labiili ol-lakseen polymeroinnin aikana korvattavissa olefiinilla, di-olefiineilla tai asetyleenisesti tyydyttämättömällä monomee-rillä.

Tapahtuvat kemialliset reaktiot voidaan kuvata viitaten seu-raaviin jäljempänä esitettyihin yleisiin kaavoihin:



Edellä olevissa reaktioyhtälöissä vastaavat kirjaimet A-D vastaavasti numeroita 1-4, joita käytetään käyttökelpoisten metalloseeniyhdisteiden yleisten kaavojen yhteydessä. B' kuvaava yhteensopivaa ionia, joka vastaa aiemmin kaavoissa 5 ja 6 hahmoteltua yleistä kaavaa. Jokaisen neljän metalloseeniluokan reaktio N,N-dimetyylianiilinibis(7,8-dikarbaundekabo-raatti)kobaltaatin(III) kanssa on tutkittu liuoksessa ¹H NMR- tai ¹³C NMR-spektroskopiolla. Kummassakin tapauksessa havaitut tuotteet vastasivat aiemmin hahmoteltuja.

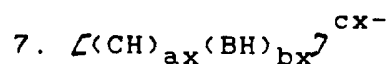
Yleensä voidaan tämän keksinnön mentelmällä muodostetut staabiilit katalyyti erottaa liuoksesta ja säilyttää myöhempää käyttöä varten. Eristämättömät katalyytit pidetään kuitenkin yleensä liuoksina kunnes ne lopulta käytetään olefiinien polymerointiin. Vaihtoehtoisesti voidaan kaikkia tämän keksinnön menetelmällä valmistettuja katalyyttejä pitää liuoksessa myöhempää käyttöä varten, tai käyttää ne polymerointikatalyytteinä välittömästi valmistuksen jälkeen. Tämän lisäksi, ja kuten aiemmin on selitetty, voidaan katalyytit valmistaa paikan päällä syöttämällä erilliset aineosat polymerointiasiaan, jossa aineosat joutuvat kosketuksiin toistensa kanssa ja reagoivat tuottaen tämän keksinnön parannetun katalyytin.

Yleensä, ja kuten aiemmin on osoitettu, polymeroi tämän keksinnön parannettu katalyytti olefiineja, diolefiineja ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä joko yksinään tai yhdessä muiden olefiinien ja/tai tyydyttämättömien monomeerien kanssa olosuhteissa, jotka ovat sinänsä hyvin tunnettuja tavanomaisesta Ziegler-Natta-katalyyysistä. Tämän keksinnön polymerointiprosessissa vaikuttaa molekyyllipaino olevan sekä katalyyttipitoisuuden, polymerointilämpötilan että polymerointipaineen funktio. Yleensä tämän keksinnön katalyytillä tuotetut polymeerit, kun ne on tuotettu vedystä tai muista ketjunpääteaineista vapaissa olosuhteissa, sisältävät pääte-tyydyttämättömyyden.

Tämän keksinnön katalyyteillä tuotetut polymeerituotteet ovat luonnollisesti vapaita määrättyistä jäännösmetalleista, kuten esimerkiksi alumiinista, magnesiumista, kloridista ja vastaavista, joita yleensä löytyy Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä tuotetuista polymeerituotteista. Täten pitäisi tämän keksinnön katalyyteillä tuotetuilla polymeerituotteilla olla suurempi käyttöalue kuin polymeereillä, jotka on tuotettu tavanomaisemmilla Ziegler-Natta-tyyppisillä katalyyteillä, jotka koostuvat metallialkyylistä, kuten alumiinialkyylistä.

Eräessä tämän keksinnön edullisessa suoritusmuodossa valmistetaan polymerointikatalyytti yhdistämällä ryhmän IV-B jonkin metallin bis(syklopentadienyli)yhdiste, edullisimmin bis(syklopentadienyli)zirkonium- tai bis(syklopentadienyli)hafniumyhdiste, joka sisältää kaksi riippumattomasti substituotua tai substituimatonta syklopentadienyyliradikaalia ja kaksi alkyyli-substituenttia tai kaksi hydridiä yhden joistakin seuraavista kanssa:

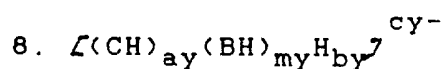
(1). Seuraavan yhtälön tyydyttävä boraani- tai karboraanianionin trisubstituoitu ammoniumsuola:



jossa:

B, C ja H ovat vastaavasti boori, hiili ja vety; ax on joko 0 tai 1; cx on joko 1 tai 2; ax + cx = 2; ja bx on kokonaisluku väliltä 10-12.

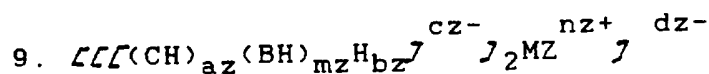
(2). Seuraavan yhtälön tyydyttävä boraani- tai karboraanianionin trisubstituoitu ammoniumsuola:



jossa:

B, C ja H ovat vastaavasti boori, hiili ja vety; ay on kokonaisluku 0-2; by on kokonaisluku 0-3; cy on kokonaisluku 0-3; ay + by + cy = 4; ja my on kokonaisluku 9-18.

(3). Seuraavan yhtälön tyydyttävä metallaboraani- tai metallakarboraanianionin trisubstituoitu ammoniumsuola:



jossa:

B, C, H ja MZ ovat vastaavasti boori, hiili, vety ja siirty-
mäalueen metalli; az on kokonaisluku 0-2; bz on kokonaisluku
0-2; cz on joko 2 tai 3; mz on kokonaisluku 9-11; az + bz +
cz = 4; ja nz ja dz ovat vastaavasti 2 & 2 tai 3 & 1.

Jokainen ammoniumkationissa oleva trisubstituutio on saman-
lainen tai erilainen alempi alkyyli- tai aryyli- radikaali.
Alemmalla alkyyli- radikaalilla tarkoitetaan alkyyli- radikaalia,
joka sisältää yhdestä neljään hiiliatomiä. Tämän keksinnön
kaikkein edullisimmassa suoritusmuodossa, jossa käytetään
kaavan 7 kuvaamaa anionia, yhdistetään bis(syklopentadienyli-
li)dimetyylizirkonium tri(n-butyyli)ammonium-1-karbaundekabo-
raattiin tuottamaan kaikkein edullisin katalyytti. Tämän kek-
sinnön kaikkein edullisimmassa suoritusmuodossa, jossa käy-
tetään kaavan 8 kuvaamaa anionia, yhdistetään bis(pentametyyli-
syklopentadienyli)dimetyylizirkonium 7,8-dikarbaundekaboraaa-
niin(13) tuottamaan kaikkein edullisin katalyytti. Siinä tä-
män keksinnön kaikkein edullisimmassa suoritusmuodossa, jossa
käytetään kaavan 9 kuvaamaa anionia, yhdistetään bis(syklo-
pentadienyli)dimetyylizirkonium tai -hafnium N,N-dimetyyliani-
liinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattiin(III) tuotta-
maan kaikkein edullisin katalyytti. Eräessä tämän keksinnön
edullisessa suoritusmuodossa nämä kaksi katalyytin valmistuk-
seen käytettyä aineosaa yhdistetään lämpötilassa, joka ulottuu
noin 0 °C:sta noin 100 °C:een. Aineosat yhdistetään edullisimmin
aromaattisessa hiilivetyliuotuksessa, kaikkein parhaiten to-
luenissa. Nimelliset 10 sekunnista 60 minuuttiin ulottuvat
käsittelyajat ovat riittäviä tuottamaan sekä tämän keksinnön
edulliset että kaikkein edullisimmat katalyytit.

Eräessä tämän keksinnön edullisessa ja kaikkein edullisimmas-
sa suoritussuorituksessa katalyytti käytetään välittömästi polyme-
roimaan yhtä tai useampaa alemmaa alfaolefiiniä, erityisesti
etyleenä ja propyleeniä, parhaiten etyleeniä, lämpötilassa,
joka on alueella noin 0°C - noin 100°C , ja paineessa, joka on
alueella noin 103 kPa - 3447 kPa. Monomeerit pidetään polyme-
rointiolosuhteissa käsittelyaikoja, jotka ovat noin 1 minuut-
tista noin 60 minuuttiin, ja katalyyttiä käytetään pitoisuuks-
sissa, jotka ovat alueella 10^{-5} - 10^{-1} moolia liuotin- tai
laimenninlitraa kohti.

Kun keksintöä ja sen edullista ja kaikkein edullisinta suori-
tusmuotoa on täten kuvattu laajasti, on uskottavaa, että nämä
asiat käyvät vielä ilmeisemmiksi jäljempänä olevien esimerk-
kien yhteydessä. On kuitenkin käsiteltävä, että esimerkit on
esitetty ainoastaan kuvaamistarkoituksessa, eikä niitä ole
pidettävä laadittuina keksintöä rajoittaviksi. Esimerkeissä,
joissa aktiivinen katalyytti eristettiin ja tunnistettiin,
tehtiin analyysi kiintoaineesta ^{13}C NMR-spektroskopiolla
ja liuoksesta ^1H NMR-spektroskopiolla.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä aktiivinen olefiinien polymerointikatalyyt-
ti valmistettiin ja eristettiin yhdistämällä 1,0 g bis(penta-
metyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia 50 ml:aan to-
lueenia ja lisäämällä sitten 0,82 g tri(n-butyyl)ammonium-
7,8-dikarbaundekaboraattia(12). Seosta sekoitettiin huoneen-
lämmössä 30 minuuttia, liuotin haihdutettiin puoleen alkupe-
räisestä tilavuudestaan ja lisättiin pentaania samennemispis-
teeseen saakka. Yön yli -20°C :ssa tapahtuneen jäähtymisen
jälkeen suodatettiin eroon keltainen kiintoaine, se pestiin
pentaanilla ja kuivattiin. Aktiivisen katalyytin saanto oli
0,75 g. Osa tästä tuotteesta analysoitiin ja se tunnistettiin
bis(pentametyylisyklopentadienyli)metyyli(dodekahydrido-7,8-
dikarbaundekarboraatti)zirkoniumiksi.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen olefiinien polymerointikatalyytti liuottamalla 1,2 g bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia 100 ml:aan pentaania ja lisäämällä siihen sitten tipoitain 5 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 0,38 g 7,8-dikarbaundekaboraania(13). Liuoksesta saostui kirkkaankeltainen kiintoaine. Kolmenkymmenen minuutin kuluttua kiintoaine suodatettiin eroon, pestiin pentaanilla ja kuivatettiin. Tuotteen saanto oli 0,95 g. Osa tuotteesta analysoitiin ja tunnistettiin bis(pentametyylisyklopentadienyli)metyyli(dodekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)zirkoniumiksi, samaksi aktiiviseksi katalyytiksi kuin esimerkissä 1 tuotettu.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen olefiinien polymerointikatalyytti liuottamalla 60 ml:aan pentaania 0,425 g bis(etyylitetrametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia ja lisäämällä siihen pisaroitain 5 ml tolueenia, joka sisälsi 0,125 g 7,8-dikarbaundekaboraania(13). Liuoksesta saostui kirkkaankeltainen kiintoaine. Viidentoista minuutin kuluttua kiintoaine suodatettiin eroon, pestiin pentaanilla ja kuivatettiin. Tuotteen saanto oli 0,502 g. Osa tuotteesta analysoitiin ja tunnistettiin bis(etyylitetrametyylisyklopentadienyli)metyylidodekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatti)zirkoniumiksi.

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä käyttämällä osa esimerkissä 2 tuotetusta katalyytistä liuottamalla 50 mg katalyyttiä 100 ml:aan tolueenia, ja siirtämällä katalyyttiliuos typpisuojausalaan ennalta tyypellä huuhdeltuun teräksiseen 1 litran autoklaaviin. Autoklaavi paineistettiin etyleenillä 2068 kPa:iin ja sitä sekoitettiin 60 °C:ssa. Kolmenkymmenen minuutin kuluttua paine poistettiin reaktorista ja se avattiin. Lineaarisen polyetyleenin saanto oli 22,95 g.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä esimerkissä 3 tuotetulla katalyytillä liuottamalla 50 mg katalyyttiä 10 ml:aan tolueenia, ja siirtämällä katalyyttiliuos typpisuoja-kaasun alaisena ennalta typellä huuhdeltuun teräksiseen 1 litran autoklaaviin. Autoklaavi paineistettiin etyleenillä 2758 kPa:iin ja sitä sekoitettiin 40 C:ssa. 1 tunnin kuluttua paine poistettiin reaktorista ja se avattiin. Lineaarisen polyetyleenin saanto oli 74,6 g.

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä jälleen osalla esimerkissä 2 tuotettua katalyyttiä liuottamalla 75 mg katalyyttiä 10 ml:aan klooribentseeniä ja siirtämällä se typpisuoja-kaasun alaisena ennalta typellä huuhdeltuun teräksiseen sekoitettavaan 1 litran autoklaaviin. Autoklaavi paineistettiin etyleenillä 1034 kPa:iin ja sitä sekoitettiin 40 C:ssa. Kahdenkymmenen minuutin kuluttua paine poistettiin reaktorista ja se avattiin. Muodostuneen lineaarisen polyetyleenin saanto oli 3,3 g.

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä aktiivisella katalyytillä, joka oli muodostettu liuottamalla 80 mg bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia ja 35 mg 1,2-dikarbaundekaboraania(13) 20 ml:aan dikloorimetaania. Sitten liuoksen läpi kuplitettiin etyleeniä ilmakehän paineessa yhden minuutin ajan, ja liete kaadettiin ylimäärään etanolia. Muodostunut polyetylenei suodatettiin eroon, pestiin vedellä, ja asetonilla ja kuivattiin. Polyetyleenin saanto oli 1,6 g.

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen olefiinien polymerointikatalyytti reagoittamalla bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia (46 mg) oktadekaboraanin(22) (20 mg) kanssa tolueenissa (5 ml). Tapahtui merkittävää kaasun

kehittymistä. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä yhden minuutin ajan liuos kuumeni. Pullo (ampulli) avattiin ja siihen lisättiin asetonia polymeerin saostamiseksi, joka sitten suodatettiin eroon, pestiin asetonilla ja kuivattiin. Eristetyn polymeerin saanto oli 0,32 g.

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen katalyytti reagoittamalla bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia (40 mg) tri(n-butyyl)ammoniumtridekahydrido-7-karbaundekaboraatin (30 mg) kanssa tolueenissa (50 ml) seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Liuos muuttui värittömästä oranssinkeltaiseksi. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä 1 minuutin ajan liuos kuumeni polymeerin saostuessa liuoksesta.

Esimerkki 10

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen katalyytti NMR-putkessa yhdistämällä 50 mg bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia ja 40 mg tri(n-butyyl)ammonium-1-karbadodekaboraattia 1 ml:ssa heksadeuteriobentseeniä ja sijoittamalla liuos NMR-putkeen. Lähtöaineen häviäminen havaittiin ^1H NMR-spektroskopiolla, ja kun lähtöaineet olivat hävinneet, ruiskutettiin NMR-putkeen etyleeniä. Liuoksesta saostui kiinteä polymeeri.

Esimerkki 11

Tässä esimerkissä valmistettiin aktiivinen katalyytti jälleen NMR-putkessa liuottamalla 100 mg bis[1,3-bis(trimetyylisilyyli)syklopentadienyli]dimetyylizirkoniumia ja 60 mg tri(n-butyyl)ammonium-1-karbadodekaboraattia 1 ml:aan heksadeuteriobentseeniä ja sijoittamalla liuos sitten NMR-putkeen. Lähtöaineiden häviäminen havaittiin ^1H NMR-spektristä, kun kaikki lähtöainezirkoniumyhdisteestä oli hävinnyt, ruiskutettiin putkeen etyleeniä, ja liuoksesta saostui kiinteää polymeeriä.

Esimerkki 12

Tässä esimerkissä muodostettiin aktiivinen katalyytti jälleen NMR-putkessa liuottamalla 100 mg (pentametyylisyklopentadienyyli) [1,3-bis(trimetyylisilyyli)syklopentadienyyli] dimetyyli-zirkoniumia ja 70 mg tri(n-butyyl)ammonium-1-karbadodekaboraattia 1 ml:aan heksadeuteriobentseeniä ja sijoittamalla liuos NMR-putkeen. Lähtöaineen häviämistä seurattiin ¹H NMR-spektristä, ja kun kaikki zirkoniumyhdistelähtöaineesta oli hävinnyt, ruiskutettiin putkeen etyleeniä. Liuoksesta saostui kiinteää etyleenipolymeeriä.

Esimerkki 13

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin suspendoimalla 80 mg bis(pentametyylisyklopentadienyyli)dimetyyli-zirkoniumia ja 50 mg bis[tri(n-butyyl)ammonium]dodekaboraattia 7 ml:aan tolueenia seerumikorkillisessa pullossa. Sekoitettaessa muuttui suspensio värittömästä keltaisenvihreäksi. Etyleenin kuplittaminen liuoksen läpi 30 sekunnin ajan aiheutti valkoisen polymeerin muodostumisen liuoksen lämmitessä samalla. Pullo avattiin ja polymeeri saostettiin etanolilla. Polyetyleenin saanto oli 0,13 g.

Esimerkki 14

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin reagoittamalla bis(pentametyylisyklopentadienyyli)dimetyylizirkoniumia (45 mg) tri(n-butyyl)ammoniumundekahydrido-1-karbaundekaboraatin (30 mg) kanssa tolueenissa (5 ml) seerumikorkillisessa pullossa. Liuos muuttui värittömästä keltaiseksi. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä 30 sekunnin ajan liuos kuumentui polymeerin saostuessa.

Esimerkki 15

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin suspendoimalla 80 mg bis(pentametyylisyklopentadienyyli)dimetyyli-zirkoniumia ja 90 mg, N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 5 ml:aan tolueenia seerumikor-

killisessä pullossa. Keltainen liuos muuttui oranssinvioletiksi kaasua kehittäen. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä 30 sekunnin ajan muuttui liuos syvän violetiksi kehittäen huomattavasti lämpöä ja muuttui viskoosiseksi. Pullo avattiin ja kiintoaineet saostettiin etanolilla. Ne pestiin 10-%:lla natriumhydroksidin vesiliuoksella, etanolilla, asetonilla ja heksaanilla. Polyetyleenin saanto oli 0,41 g.

Esimerkki 16

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin reagoittamalla bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia (40 mg) N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)ferraatin(III) (45 mg) kanssa tolueenissa (10 ml) seerumikorkillisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä seos kuumeni polymeerin muodostuessa. Pullo avattiin ja sisältö laimennettiin asetonilla, suodatettiin sitten ja kuivattiin. Eristetyn polymeerin saanto oli 0,33 g.

Esimerkki 17

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin reagoittamalla bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia (40 mg) tri(n-butyyl)ammoniumbis(7,8-dikarbaundekaboraatti)nikkelaatin(III) (45 mg) kanssa seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Liuoksen läpi laskettiin etyleeniä yhden minuutin ajan. Liuos kuumeni kun polymeeri saostui liuoksesta. Pullo avattiin ja sisältö laimennettiin asetonilla. Kiinteä polymeeri suodatettiin eroon, pestiin asetonilla ja kuivattiin. Eristetyn polymeerin saanto oli 0,48 g.

Esimerkki 18

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin suspendoimalla 100 mg bis(metyylisyklopentadienyli)zirkoniumdihydridiä ja 180 mg N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 100 ml:aan tolueenia 250 ml:n pyöreäpohjaisessa kumikorkilla varustetussa pullossa. Liuoksen läpi kuplitettiin etyleeniä 10 minuutin ajan. Pullo avattiin,

sisältö kaadettiin heksaaniin, suodatettiin ja kuivattiin. Polymeerin saanto oli 2,98 g.

Esimerkki 19

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin suspendoimalla 105 mg bis(1,3-bis(trimetyylisilyyli)syklopentadienyyli)dimetyylizirkoniumia ja 90 mg N,N-dimetyyliaaniliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:aan toluenea 100 ml:n pyöreäpohjaisessa kumikorkillisessa pullossa. Liuoksen läpi kuplitettiin etyleeniä 10 minuutin ajan. Pullo avattiin ja sisältö kaadettiin etanoliin ja haihdutettiin kuiviin. Polymeerin saanto oli 2,7 g.

Esimerkki 20

Tässä esimerkissä aktiivinen katalyytti valmistettiin sekoittamalla 50 mg bis(syklopentadienyyli)dimetyylizirkoniumia ja 90 mg N,N-dimetyyliaaniliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:aan toluenea 10 ml:n pyöreäpohjaisessa kumikorkilla varustetussa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä ei yhteen minuuttiin tapahtunut silminnähtävää reaktiota, minkä jälkeen voitiin havaita selvä sameneminen. 10 minuutin kuluttua pullo avattiin, sisältö laimennettiin etanolilla ja haihdutettiin kuiviin. Polymeerin saanto oli 1,9 g.

Esimerkki 21

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä reagoittamalla 69 mg bis(syklopentadienyyli)dimetyylihafniumia 90 mg:aan N,N-dimetyyliaaniliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:ssa toluenea kumikorkilla varustetussa pyöreäpohjaisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä tapahtui 30 sekunnin kuluttua selvä sameneminen liuoksen kuumentuessa. 10 minuutin kuluttua liuos kaadettiin asetoniin, ja polymeeri suodatettiin eroon ja kuivattiin. Lineaarisen polyetyleenin saanto oli 2,2 g.

Esimerkki 22

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä reagoittamalla 50 mg bis(trimetyylisilyylisyklopentadienyli)dimetyylihafniumia 45 mg:n N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaatin(III) kanssa 5 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä muodostui polymeeriä kun liuos kuumentui. 1 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin asetonilla ja suodatettiin. Lineaarisen polyetyleenin saanto oli 0,35 g.

Esimerkki 23

Tässä esimerkissä etyleeniä ja 1-buteenia kopolymeroitiin toluenilaimentimessa lisäämällä typpisuojakaasun alaisena ennalta tyypellä huuhdeltuun 1 litran ruostumattomaan teräsautoklaaviin, joka sisälsi 400 ml kuivaa, hapetonta tolueenia, 35 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi paikan päällä 50 mg:sta bis(syklopentadienyli)dimetyylizirkoniumia ja 45 mg:sta N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) valmistettua katalyyttiä. 1-buteenia (200 ml) lisättiin autoklaaviin, joka sen jälkeen paineistettiin etyleenillä 838 kPa:iin. Autoklaavia sekoitettiin 50 C:ssa 30 minuuttia, sitten se jäähdytettiin ja paine poistettiin. Sisältö kuivatettiin ilmapirralla. Eristetyn polymeerin paino oli 44,7 g. Polymeerin sulamispiste oli 117 C ja analyysi infrapunaspektroskopiolla osoitti siinä olevan noin 17 etyleenihaaraa 1000 hiiliatomia kohti.

Esimerkki 24

Tässä esimerkissä kopolymeroitiin etyleeniä ja 1-buteenia toluenilaimentimessa lisäämällä typpisuojakaasun alaisena ennalta tyypellä huuhdeltuun, 400 ml kuivaa, hapetonta tolueenia sisältävään ruostumatonta terästä olevaan autoklaaviin 50 ml tolueenissa olevaa katalyyttiliuosta, joka sisälsi 70 mg bis(syklopentadienyli)dimetyylihafniumia ja 45 mg N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III). Autoklaaviin lisättiin 1-buteenia (200 ml), joka edelleen pai-

neistettiin 838 kPa:iin etyleenillä. Autoklaavia sekoitettiin 20 minuuttia 50 °C:ssa, sitten se jäähdytettiin ja paine poistettiin. Sisältö kuivattiin ilmavirralla. Eristetyn polymeerin saanto oli 75,1 g. Polymeerin sulamispiste oli 109 °C ja analyysi infrapunaspektroskopiolla osoitti, että siinä oli noin 29 etyylihaaraa 1000 hiiliatomia kohti.

Esimerkki 25

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä reagoittamalla 66 mg 1-bis(syklopentadienyli)titanium-3-dimetyylisilasyklobutaania ja 88 mg N,N-dimetyylianiilinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)-kobaltaattia(III) 25 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Liuos tummeni etyleenin kulkiessa sen läpi. 10 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Polymeeri suodatettiin eroon, pestiin etanolilla ja asetonilla ja kuivattiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 0,99 g.

Esimerkki 26

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 61 mg 1-bis(syklopentadienyli)zirkoniumia-3-dimetyylisilasyklobutaania ja 87 mg N,N-dimetyylianiilinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)-kobaltaattia(III) 20 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä saostui polymeeriä liuoksen kuumetessa. 10 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Saostuma suodatettiin eroon, pestiin etanolilla ja kuivattiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 1,41 g.

Esimerkki 27

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 82 mg 1-bis(syklopentadienyli)hafnium-3-dimetyylisilasyklobutaania ja 88 mg N,N-dimetyylianiilinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)-kobaltaattia(III) 20 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä saostui polymeeriä liuoksen kuumetessa. 5 minuutin

kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Polymeeri suodatettiin eroon, pestiin etanolilla ja kuivatettiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 1,54 g.

Esimerkki 28

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 67 mg bis(syklopentadienyli)zirkonium(2,3-dimetyyli-1,3-butadieenia) ja 88 mg N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Liuoksen läpi laskettiin etyleeniä, ja liuos kuumeni asteittain. 15 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Polymeeri suodatettiin eroon, pestiin etanolilla ja kuivatettiin. Eristetyn polymeerin saanto oli 1,67 g.

Esimerkki 29

Tässä esimerkissä polymeroitiin etyleeniä reagoittamalla 40 mg bis(syklopentadienyli)hafnium(2,3-dimetyyli-1,3-butadieenia) 43 mg:aan N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pullossa. Liuoksen läpi laskettiin etyleeniä, joka sameni 30 sekunnin kuluessa. 20 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Kiinteä polymeeri suodatettiin eroon, pestiin etanolilla ja kuivatettiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 0,43 g.

Esimerkki 30

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 55 mg (pentametyylisyklopentadienyli)(tetrametyyli-eta¹-metyleni-eta⁵-syklopentadienyli)fenyylizirkoniumia ja 45 mg N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 20 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pyöreäpohjaisessa pullossa. Laskettaessa liuoksen läpi etyleeniä muodostui polymeeriä miltei välittömästi ja kehittyi paljon lämpöä. 5 minuutin kuluttua pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Saostuma suodatettiin eroon, pestiin aseto-

nilla ja kuivattiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 0,55 g.

Esimerkki 31

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 80 mg (pentametyylisyklopentadienyli)(tetrametyylisyklopentadienyylimetyyleeni)bentsyylihafniumia ja 60 mg N,N-dimetyylianiiliniibis(7,8d-ikarbaundekaboraatti)kobaltaattia(III) 50 ml:ssa tolueenia seerumikorkillisessa pullossa. Polymeeri saostui kun liuos kuumeni. Pullo avattiin ja sisältö laimennettiin etanolilla. Kiinteä polymeeri suodatettiin eroon, pestiin asetonilla ja kuivattiin. Eristetyn polyetyleenin saanto oli 0,92 g.

Esimerkki 32

Tässä esimerkissä etyleeniä polymeroitiin reagoittamalla 0,42 g bis(trimetyylisilyylisyklopentadienyli)dimetyylihafniumia 0,08 g:n N,N-dimetyylianiiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatti)kobaltaatin(III) kanssa 10 ml:ssa tolueenia. Osa tästä liuoksesta (0,4 ml) ruiskutettiin 3000 baarin Isopar-paineella autoklaaviin, joka oli paineistettu etyleenillä 1500 baariin ja lämmitetty 160 C:een. 5 sekunnin kuluttua autoklaavin sisältö tyhjennettiin. Eristettiin lineaarista polyetyleenä (2,1 g), jonka molekyylipaino oli 144 000 ja molekyylipainojakautuma 2,9.

Kun tätä keksintöä on selitetty ja kuvattu viitaten sen tiettyihin suoritusmuotoihin, on varsinaisille ammattimiehille selvää, että ne johtavat muunnelmiin, joita ei välttämättä ole tässä kuvattu. Tämän vuoksi olisi siksi kaikki tiedot hankittava yksinomaan oheisista patenttivaatimuksista tämän keksinnön todellisen ulottuvuuden määrittämiseksi.

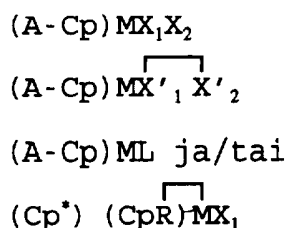
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä katalyytin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että se käsittää vaiheet:

(a) yhdistetään sopivassa liuottimessa tai laimentimessa ainakin yksi ensimmäinen yhdiste, joka käsittää ryhmään IV-B kuuluvan metallin bis(syklopentadienyyl)johdannaisen, joka sisältää ainakin yhden ligandin; toinen yhdiste, joka käsittää kationin, joka reagoi irreversiibelisti mainitun vähintään yhden ligandin kanssa ensimmäisessä yhdisteessä; ja stabiiloiva anioni, joka sisältää useamman kuin yhden booriatomin, ja joka on suuri ja stabiili toisen yhdisteen kationin sisältävässä reaktiossa ja riittävän labiili sallimaan korvautumisen olefiinilla, diolefiinilla ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömällä monomeerilla; ja

(b) ylläpidetään vaiheessa (a) tapahtuva kosketus riittävän ajan sallimaan mainitun toisen yhdisteen kationin reagoimisen mainitun ensimmäisen yhdisteen ligandin kanssa aktiivisen katalyytin muodostamiseksi suorana tuotteena tai sen hajomistuotteena.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua bis(syklopentadienyyl)yhdistettä voidaan kuvata seuraavilla yleisillä yhtälöillä:

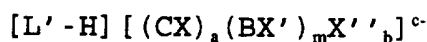


joissa:

M on titaanista (Ti), zirkoniumista (Zr) ja hafniumista (Hf) koostuvasta ryhmästä valittu metalli, (A-Cp) on joko (Cp) (Cp*) tai Cp-A'-Cp* ja Cp ja Cp* ovat joko samanlaiset tai erilaiset substituoidut syklopentadienyyliradikaalit, valin-

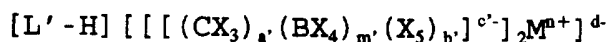
naisesti kaksi substituoitua tai substituomatonta radikaalia, A' on kovalenttinen ryhmän IV-A alkuaineen sisältävä silloitusryhmä, L on olefiini, diolefiini tai aryyniligandi, X₁ ja X₂ ovat riippumattomasti valittuja ryhmästä, joka koostuu hydridiradikaaleista, hydrokarbyyliradikaaleista, substituoiduista hydrokarbyyliradikaaleista, valinnaisesti kahdesta alemmasta substituentista tai hydridistä, organometalloidiradikaaleista ja vastaavista; X'₁ ja X'₂ ovat liittyneet ja sidotut metalliatomiin muodostamaan metalliasyklin, jossa metalli, X'₁ ja X'₂ muodostavat hydrokarbosityklisen renkaan, joka sisältää noin 3-20 hiiliatomia; ja R on yhdessä syklopentadienyyliiradikaalissa oleva substituentti, joka on myös sidottu metalliatomiin.

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu toinen yhdiste voidaan kuvata jollain seuraavista yleisistä kaavoista:



jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, fosfoni- tai substituoitu fosfoniradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, ja vastaavia; B ja C ovat vastaavasti boori ja hiili; X, X' ja X'' ovat radikaaleja, jotka on riippumattomasti valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydridiradikaalit, halidiradikaalit, hydrokarbyyliradikaalit, organometalloidiradikaalit ja vastaavat; a ja b ovat kokonaislukuja ≥ 0 ; c on kokonaisluku ≥ 1 ; a + b + c = tasalukuinen kokonaisluku välillä noin 2-8; ja m on kokonaisluku 5 - noin 22; ja/tai

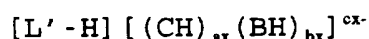


jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, fosfoni- tai substituoitu fosfoniradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, ja vastaavia; B, C, M ja H ovat vastaavasti boori, hiili, siirtymäalueen metalli ja vety; X₃, X₄ ja X₅ on riippumattomasti valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydridiradikaalit, halidiradikaalit, hydrokarbyyliradikaalit, organometaloidiradikaalit ja vastaavat; a' ja b' ovat sama tai erilainen kokonaisluku ≥ 0; c' on kokonaisluku ≥ 2; a' + b' + c' = tasalukuinen kokonaisluku välillä noin 4-8; m' on kokonaisluku 6-12; n on sellainen kokonaisluku, että 2c'-n = d; ja d on kokonaisluku ≥ 1.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kosketukseensaattamisvaihe (a) on suoritettu lämpötila-alueella, joka on noin -100°C:sta noin 300°C:een, edullisimmin paineessa noin 0:sta kPa:sta noin 310,3 MPa:iin.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua toista yhdistettä kuvataan yleisellä kaavalla:

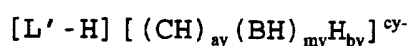


jossa

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, fosfoni- tai substituoitu fosfoniradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, ja vastaavia; B, C ja H ovat vastaavasti boori, hiili ja vety; ax on joko 0 tai 1; cx on joko 2 tai 1; ax + cx = 2; ja bx on välillä 10-12 oleva kokonaisluku.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu toinen yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat bis[tri(n-butyyli)ammonium]dodekaboraatti ja tri(n-butyyli)ammonium-1-karbaundeka- tai -1-karbadodekaboraatti, ja mainittu ensimmäinen yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkonium, (pentametyylisyklopentadienyli)(syklopentadienyli)dimetyylizirkonium ja [1,3-bis(trimetyylisilyyli)syklopentadienyli]dimetyylizirkonium.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua toista yhdistettä kuvataan seuraavalla yleisellä yhtälöllä:



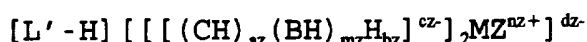
jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammonium-, valinnaisesti trisubstituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, fosfoni- tai substituoitu fosfoniradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, ja vastaavia; B, C ja H ovat vastaavasti boori, hiili ja vety; ay on kokonaisluku 0-2; by on kokonaisluku 0-3; cy on kokonaisluku 0-3; ja ay + by + cy = 4; ja mx on kokonaisluku välillä 9-18.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu toinen yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tri(n-butyyli)ammonium-7,8-dikarbaundekaboraatti ja tri(n-butyyli)ammoniumtridekahydro-7-karbaundekaboraatti, joissa tapauksissa ensimmäinen yhdiste on parhaiten bis(pentametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkonium ja/tai jossa L'-H on H⁺, mieluiten 7,8-dikarbaundekaboraani(13) tai -oktadekaboraani(22), jossa tapauksessa mainittu ensimmäinen yhdiste on mieluiten valittu ryhmästä, johon kuuluvat bis(pen-

tametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkonium ja bis(etyyli-tetrametyylisyklopentadienyli)dimetyylizirkonium.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua toista yhdistettä voidaan kuvata seuraavalla yleisellä yhtälöllä:



jossa:

L'-H on joko H⁺, ammonium- tai substituoitu ammoniumradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, fosfoni- tai substituoitu fosfoniradikaali, jossa jopa 3 vetyatomia on korvattu hydrokarbyyli- tai substituoidulla hydrokarbyyliradikaalilla, ja vastaavia; B, C, H ja MZ ovat vastaavasti boori, hiili, vety ja siirtymäalueen metalli; az on kokonaisluku 0-2; bz on kokonaisluku 0-2; cz on joko 2 tai 3; mz on kokonaisluku 9-11; az + bz + cz = 4; ja nz ja dz ovat vastaavasti 2 & 2 tai 3 & 1.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu toinen yhdiste on N,N-dimetyyllianiliinibis(undekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatto)kobaltaatti(III) ja/tai jossa mainittu ensimmäinen yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-bis(syklopentadienyli)titanium-3-dimetyyli-silasyklobutaani, 1-bis(syklopentadienyli)zirkonium-3-dimetyylisilasyklobutaani ja 1-bis(syklopentadienyli)hafnium-3-dimetyylisilasyklobutaani, bis(syklopentadienyli)zirkonium(2,3-dimetyyli-1,3-butadieeni) ja bis(syklopentadienyli)hafnium(2,3-dimetyyli-1,3-butadieeni), (pentametyylisyklopentadienyli)(tetrametyylisyklopentadienyylimetyyleeni)-fenyylizirkonium ja (pentametyylisyklopentadienyli)(tetrametyylisyklopentadienyylimetyyleeni)bentsyylihafnium; tai että mainittu toinen yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat N,N-dimetyyllianiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatto)nikkelaatti(III) ja N,N-dimetyyllianiliinibis(7,8-dikarbaundekaboraatto)

to)ferraatti(III), joissa tapauksissa mainittu ensimmäinen yhdiste on mieluiten bis(pentametyylisyklopentadienyylidimetyylizirkonium).

11. Menetelmä alfaolefiinin, diolefiinin ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen, joka sisältää noin 2-18 hiiliatomia, polymeroimiseksi, joko yksinään tai yhdessä yhden tai useamman toisen monomeerin kanssa, **tunnettu** siitä, että siihen kuuluu vaiheet:

(a) alueella noin -100°C - noin 300°C olevassa lämpötilassa ja noin 0 kPa - noin 310,3 MPa olevassa paineessa sopivassa kantoaineessa, liuottimessa tai laimentimessa olevan olefiinin, diolefiinin ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin saattaminen joko yksinään tai yhdessä muiden monomeerien kanssa kosketukseen katalyytin kanssa, joka on valmistettu ennakolta tai paikan päällä polymeroinnin aikana jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen menetelmän mukaisesti;

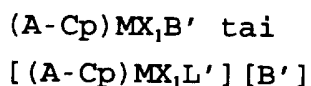
(b) vaiheen (a) kosketukseen saattamisen jatkaminen riittävän ajanjakson ajan polymeroimaan ainakin osa mainitusta olefiinista;

(c) polymeerituotteen muodostaminen.

12. Katalyytti, **tunnettu** siitä, että se on valmistettu jonkin patenttivaatimuksista 1-10 mukaisesti.

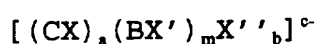
13. Polyolefiini, **tunnettu** siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 11 menetelmän mukaisesti.

14. Koostumus, **tunnettu** siitä, että se on seuraavan yleisen kaavan mukaisten yhdisteiden muodostama seos



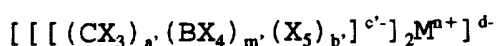
jossa:

M on metalli, joka on valittu titaanin (Ti), zirkoniumin (Zr) ja hafniumin (Hf) sisältävästä ryhmästä; (A-Cp) on (Cp)(Cp*) ja Cp ja Cp* ovat samanlaiset tai erilaiset substituoidut tai substituomattomat syklopentadienyyliradikaalit; X₁ on valittu ryhmästä, joka sisältää hydridiradikaalit, hydrokarbyyliradikaalit, organometalloidiradikaalit ja vastaavat; L' on neutraali Lewis-emäs; ja B' on yhteensopiva ei-koordinoiva anioni, jota voidaan kuvata jollain seuraavista yleisistä kaavoista:



jossa:

B ja C ovat vastaavasti boori ja hiili; X, X' ja X'' ovat radikaaleja, jotka on valittu riippumattomasti ryhmästä, johon kuuluvat hydridiradikaalit, halidiradikaalit, organometalloidiradikaalit, hydrokarbyyliradikaalit ja vastaavat; a ja b ovat kokonaislukuja ≥ 0 ; c on kokonaisluku ≥ 1 ; a + b + c = parillinen kokonaisluku välillä 2-8; ja m on kokonaisluku väliltä 5 - noin 22; tai



jossa:

B, C ja M ovat vastaavasti boori, hiili ja siirtymäalueen metalli; X₃, X₄ ja X₅ ovat radikaaleja, jotka on riippumattomasti valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydridiradikaalit, halidiradikaalit, hydrokarbyyliradikaalit, organometalloidiradikaalit ja vastaavat; a' ja b' ovat sama tai eri kokonaisluku ≥ 0 ; c' on kokonaisluku ≥ 2 ; a' + b' + c' = parillinen kokonaisluku 4 - noin 8; m' on kokonaisluku 6 - noin 12; n on sellainen kokonaisluku, että $2c' - n = d$; ja d on kokonaisluku ≥ 1 .

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että (A-Cp) on bis(peralkyyli-substituoitu syklopentadi-

enyylili); X on alkyyliryhmä; B' on (dodekahydrido-7,8-dikarbaundekaboraatto) ja M on zirkonium, ja että kaikki peralkyylisubstituoiduissa syklopentadienyyliradikaaleissa olevat alkyyliryhmät ovat riippumattomasti C₁-C₂₀-alkyyliradikaaleja ja että alkyyliryhmä on C₁-C₂₀-alkyyliradikaali, jolloin peralkyylisubstituutio on mieluiten pentametyyli- tai etyyli-tetrametyyliradikaali ja alkyyliradikaali on mieluiten metyyli-radikaali.

16. Ioninen polymerointikatalyytti, **tunnettu** siitä, että se sisältää (1) ryhmän IV-B metallin käsittävää bis(syklopentadienyylimetalliyhdisteestä johdetun kationin, joka on saatu erottamalla mainitusta yhdisteestä ligandi positiivisen varauksen aikaansaamiseksi ja (2) stabiloivan ei-koordinoivan anionin, joka anioni on riittävän labiili sallimaan korvautumisen olefiinilla ja/tai diolefiinilla ja/tai asetyleenisesti tyydyttämättömällä monomeerilla polymeroinnin aikana.

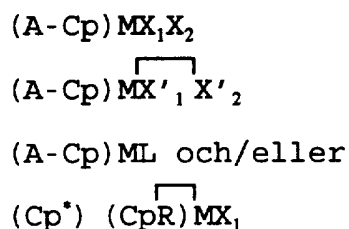
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en katalyt, **kännetecknat** av att det omfattar steg för att

(a) i ett lämpligt lösningsmedel eller spädningsmedel kombinera åtminstone en första förening som innehåller ett bis(cyklopentadienyl)derivat av en metall i grupp IV-B, varvid derivatet innehåller åtminstone en ligand; en andra förening omfattande en katjon som reagerar irreversibelt med nämnda åtminstone ena ligand i den första föreningen; och en stabiliserande anjon som innehåller flera än en boratom och som är stor och stabil i en reaktion innehållande den andra föreningens katjon och tillräckligt labil för att tillåta substitution med olefin, diolefin och/eller acetyleniskt omättad monomer; och

(b) upprätthålla beröringen i steg (a) tillräckligt länge för att tillåta reaktion av nämnda andra föreningens katjon med nämnda första föreningens ligand för att bilda en aktiv katalyt som direkt produkt eller som dess nedbrytningsprodukt.

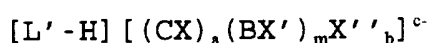
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda bis(cyklopentadienyl)förening kan beskrivas med följande allmänna ekvationer:



i vilka:

M är en metall vald i gruppen bestående av titan (Ti), zirkonium (Zr) och hafnium (Hf), (A-Cp) är antingen (Cp) (Cp*) eller Cp-A'-Cp* och Cp och Cp* är antingen likadana eller olika substituerade cyklopentadienylradikaler, alternativt två substituerade eller osubstituerade radikaler, A' är en kovalent retikulationsgrupp innehållande ett element i gruppen IV-A, L är olefin, diolefin eller arynligand, X₁ och X₂ är oberoende valda i gruppen bestående av hydridradikaler, hydrokarbylradikaler, substituerade hydrokarbylradikaler, alternativt två lägre substituenten eller hydrider, organometalloidradikaler och motsvarande; X'₁ och X'₂ är associerade och bundna till en metallatom för att bilda en metallcykel, i vilken metallen, X'₁ och X'₂ bildar en hydrokarbocyklisk ring som innehåller ca 3-20 kolatomer; och R är en substituent i en cyklopentadienylradikal som även är bunden till en metallatom.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att nämnda andra förening kan beskrivas med någon av följande allmänna formler:



i vilka:

L'-H är antingen H⁺, en ammonium- eller substituerad ammoniumradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal, fosfon- eller substituerad fosfonradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal och motsvarande; B och C är respektive bor och kol; X, X' och X'' är radikaler oberoende valda i gruppen bestående av hydridradikaler, halidradikaler, hydrokarbylradikaler, organometalloidradikaler och motsvarande; a och b är hela tal ≥ 0 ; c' är ett helt tal ≥ 1 ; a + b + c = ett jämnt helt tal mellan ca 2-8; och m är ett helt tal 5 - ca 22; och/eller

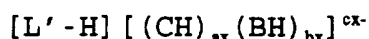


i vilken:

L'-H är antingen H⁺, en ammonium- eller substituerad ammoniumradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal, fosfon- eller substituerad fosfonradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal och motsvarande; B, C, M och H är respektive bor, kol, en transitionsmetall och väte; X₃, X₄ och X₅ är oberoende valda i gruppen bestående av hydridradikaler, halidradikaler, hydrokarbylradikaler, organometalloidradikaler och motsvarande; a' och b' är samma eller olika hela tal ≥ 0 ; c' är ett helt tal ≥ 2 ; a' + b' + c' = ett jämnt helt tal mellan ca 4-8; m' är ett helt tal 6-12; n är ett sådant helt tal att 2c' - n = d; och d är ett helt tal ≥ 1 .

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **käntecknat** av att beröringssteget (a) utförts i en temperaturintervall från ca -100°C till ca 300°C, företrädesvis under ett tryck från ca 0 kPa till ca 310,3 MPa.

5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att nämnda andra förening beskrivs med den allmänna formeln:

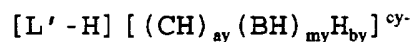


i vilken

L'-H är antingen H⁺, en ammonium- eller substituerad ammoniumradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal, fosfon- eller substituerad fosfonradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal och motsvarande; B, C och H är respektive bor, kol och väte; ax är antingen 0 eller 1; cx är antingen 2 eller 1; ax + cx = 2; och bx är ett helt tal mellan 10-12.

6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att nämnda andra förening valts i gruppen bestående av bis[tri(n-butyl)ammonium]dodekaborat och tri(n-butyl)ammonium-1-karbaundeka- eller -1-karbadodekaborat, och nämnda första förening valts i gruppen bestående av bis(pentametylcyklopentadienyl)dimetylzirkonium, (pentametylcyklopentadienyl)(cyklopentadienyl)-dimetylzirkonium och [1,3-bis(trimetylsilyl)-cyklopentadienyl]dimetylzirkonium.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att nämnda andra förening beskrivs med följande allmänna ekvation:



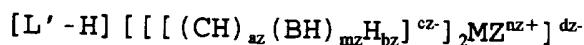
i vilken:

L'-H är antingen H⁺, en ammonium- eller substituerad, alternativt trisubstituerad ammoniumradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal, fosfon- eller substituerad fosfonradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl-

eller substituerad hydrokarbylradikal och motsvarande; B, C och H är respektive bor, kol och väte; ay är ett helt tal 0-2; by är ett helt tal 0-3; cy är ett helt tal 0-3; och ay + by + cy = 4; och mx är ett helt tal 9-18.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att nämnda andra förening valts i gruppen bestående av tri(n-butyl)ammonium-7,8-dikarbaundekaborat och tri(n-butyl)ammoniumtridekahydro-7-karbaundekaborat, varvid den första föreningen företrädesvis är bis(pentametylcyklopentadienyl)dimetylzirkonium och/eller i vilken L'-H är H⁺, företrädesvis 7,8-dikarbaundekaboran(13) eller -oktadekaboran(22), varvid nämnda första förening företrädesvis valts i gruppen bestående av bis(pentametylcyklopentadienyl)dimetylzirkonium och bis(etyltetrametylcyklopentadienyl)dimetylzirkonium.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att nämnda andra förening kan beskrivas med följande allmänna ekvation:



i vilken:

L'-H är antingen H⁺, en ammonium- eller substituerad ammoniumradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal, fosfon- eller substituerad fosfonradikal, i vilken upp till 3 väteatomer ersatts med en hydrokarbyl- eller substituerad hydrokarbylradikal och motsvarande; B, C, H och MZ är respektive bor, kol, väte och en transitionsmetall; az är ett helt tal 0-2; bz är ett helt tal 0-2; cz är antingen 2 eller 3; mz är ett helt tal 9-11; az + bz + cz = 4; och nz och dz är respektive 2 & 2 eller 3 & 1.

10. Förfarande enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att nämnda andra förening är N,N-dimetylanilinbis(undekahydrido-7,8-dikarbaundekaborato)kobaltat (III) och/eller i vilken

nämnda första förening valts i gruppen bestående av 1-bis-(cyklopentadienyl)titanium-3-dimetyl-silacyklobutan, 1-bis-(cyklopentadienyl)zirkonium-3-dimetylsilacyklobutan och 1-bis(cyklopentadienyl)hafnium-3-dimetylsilacyklobutan, bis-(cyklopentadienyl)zirkonium(2,3-dimetyl-1,3-butadien) och bis(cyklopentadienyl)hafnium(2,3-dimetyl-1,3-butadien), (pentametylcyklopentadienyl)(tetrametylcyklopentadienylmetylen)fenylzirkonium och (pentametylcyklopentadienyl)(tetrametylcyklopentadienylmetylen)bensylhafnium; eller att nämnda andra förening valts i gruppen bestående av NN-dimetylanilinbis(7,8-dikarbaundekaborato)nickelat(III) och N,N-dimetylanilinbis(7,8-dikarbaundekaborato)ferrat(III), varvid nämnda första förening företrädesvis är bis(pentametylcyklopentadienyl)dimetylzirkonium.

11. Förfarande för polymerisering av alfaolefin, diolefin och/eller en acetyleniskt omättad förening innehållande ca 2-18 kolatomer, antingen skilt eller tillsammans med en eller flera andra monomerer, **kännetecknat** av att det omfattar steg för att:

(a) kontakta olefin, diolefin och/eller ett acetyleniskt omättad monomer, i temperaturintervallen ca -100°C - ca 300°C och under ett tryck ca 0 kPa - ca 310,3 MPa, i en lämplig bärare, lösningsmedel eller spådningsmedel, antingen skilt eller tillsammans med andra monomerer, med en katalyt som valts på förhand eller in situ under polymeriseringen enligt något av föregående patentkrav:

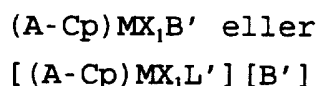
(b) fortsätta beröringen i steg (a) under en tillräckligt lång period för att polymerisera åtminstone en del av nämnda olefin;

(c) bilda en polymerprodukt.

12. Katalyt, **kännetecknad** av att den framställts enligt något av patentkraven 1-10.

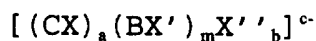
13. Polyolefin, **kännetecknad** av att den framställts enligt förfarandet i patentkrav 11.

14. Sammansättning, **kännetecknad** av att den är en blandning av föreningarna med följande allmänna formel



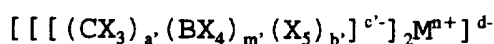
i vilken:

M är en metall vald i gruppen bestående av titan (Ti), zirkonium (Zr) och hafnium (Hf); (A-Cp) är (Cp) (Cp*) och Cp och Cp* är likadana eller olika substituerade eller osubstituerade cyklopentadienylradikaler; X₁ har valts i gruppen bestående av hydridradikaler, hydrokarbylradikaler, organometalloidradikaler och motsvarande; L' är en neutral Lewis-bas; och B' är en kompatibel icke koordinerande anjon som kan beskrivas med någon av följande allmänna formler:



i vilken:

B och C är respektive bor och kol; X, X' och X'' är radikaler valda oberoende i gruppen bestående av hydridradikaler, halidradikaler, organometalloidradikaler, hydrokarbylradikaler och motsvarande; a och b är hela tal ≥ 0 ; c är ett helt tal ≥ 1 ; a + b + c = ett jämnt helt tal mellan 2-8; och m är ett helt tal mellan 5 - ca 22; eller



i vilken:

B, C och M är respektive bor, kol och en transitionsmetall; X₃, X₄ och X₅ är radikaler oberoende valda i gruppen bestående av hydridradikaler, halidradikaler, hydrokarbylradikaler, or-

ganometalloidradikaler och motsvarande; a' och b' är samma eller olika hela tal ≥ 0 ; c' är ett helt tal ≥ 2 ; $a' + b' + c' =$ ett jämnt helt tal mellan 4 - ca 8; M' är ett helt tal 6 - ca 12; n är ett sådant helt tal att $2c' - n = d$; och d är ett helt tal ≥ 1 .

15. Sammansättning enligt patentkrav 14, **kännetecknad** av att (A-Cp) är bis(peralkylsubstituerad cyklopentadienyl); X är en alkylgrupp; B' är (dodekahydrido-7,8-dikarbaundekaborato) och M är zirkonium, och att samtliga alkylgrupper i de peralkylsubstituerade cyklopentadienylradikalerna är oberoende C_1 - C_{20} -alkylradikaler och att alkylgruppen är en C_1 - C_{20} -alkylradikal, varvid peralkylsubstitutionen företrädesvis är en pentametyl- eller etyltetrametylradikal och alkylradikalen företrädesvis är en metylradikal.

16. Jonisk polymeriseringskatalyt, **kännetecknad** av att den innehåller (1) en katjon härledd från en bis(cyklopentadienyl)metallförening innehållande en metall i gruppen IV-B, som erhållits genom att från nämnda förening avskilja en ligand för att alstra en positiv laddning och (2) en stabiliserande icke koordinerande anjon som är tillräckligt labil för att tillåta substitution med olefin och/eller diolefin och/eller acetyleniskt omättad monomer under polymeriseringen.