

Title (en)

POLYMERIZATION OF FUNCTIONALIZED MONOMERS WITH ZIEGLER-NATTA CATALYSTS.

Title (de)

POLYMERISATION VON FUNKTIONALISIERTEN MONOMEREN MIT EINEM ZIEGLER-NATTA KATALYSATOR.

Title (fr)

POLYMERISATION DE MONOMERES FONCTIONNALISES A L'AIDE DE CATALYSEURS DE ZIEGLER-NATTA.

Publication

EP 0623149 A1 19941109 (EN)

Application

EP 94902289 A 19931117

Priority

- US 9311186 W 19931117
- US 98169692 A 19921125

Abstract (en)

[origin: WO9412547A2] Catalysts derived from the reaction of Cp^*ZrMe_2 with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or $[\text{N},\text{N-dimethylanilinium}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (denoted as $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]_{\text{X}}$, Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl, $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ or $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) are active for the homopolymerization of functionalized dienes and alpha-olefins such as 4-TMSO-1,6-heptadiene (TMSO = trimethylsiloxy), 5-TBDMSO-1-pentene (TBDMSO = tert-butyldimethylsiloxy), 5-N,N-diisopropylamino-1-pentene, 5-diphenylphosphino-1-pentene and N-(1-penten-4-yl)carbazole. Other metallocene catalysts such as $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ and $[\text{EBIZrMe}_2]_{\text{X}}$ (EBTHI = ethylene-1,2-bis(n5-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl), EBI = ethylene-1,2-bis(1-indenyl)) are active polymerization catalysts for the polymerization of functionalized olefins although they are more easily poisoned by silyl ethers; $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ catalysts polymerize 4-TBDMSO-1,6-heptadiene and 5-N,N-diisopropylamino-1-pentene. A variety of other silyl ethers were polymerized. Preliminary ^{13}C NMR analyses of polymers obtained from the functionalized alpha-olefins with $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ catalysts are consistent with highly isotactic microstructures. Predominantly syndiotactic polymers are produced at -25 DEG C in the presence of $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ catalysts which is consistent with chain end control. Treatment of the polysilyl ethers with HCl affords novel polyalcohols. Addition of HCl to poly(5-N,N-diisopropylamino-1-pentene) yields the corresponding polyelectrolyte. Metallocene/methylaluminoxane catalysts are active for the polymerization of alpha-olefins containing silyl ether groups.

Abstract (fr)

Catalyseurs dérivés de la réaction de Cp^*ZrMe_2 avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou $[\text{N},\text{N-diméthylanilinium}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (indiqué sous forme de $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]_{\text{X}}$, Cp^* = pentaméthylcyclopentadiényle, $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ou $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) sont actifs pour l'homopolymérisation de diènes et d'alpha-oléfines fonctionnalisées telles que 4-TMSO-1,6-heptadiène (TMSO = triméthylsiloxy), 5-TBDMSO-1-pentène (TBDMSO = tertbutyldiméthylsiloxy), 5-N,N-diisopropylamino-1-pentène, 5-diphénylphosphino-1-pentène et N-(1-pentène-4-yle)carbazole. D'autres catalyseurs organométalliques tels que $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ et $[\text{EBIZrMe}_2]_{\text{X}}$ (EBTHI = éthylène-1,2-bis(n5-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényle, EBI = éthylène-1,2-bis(1-indényle)) sont des catalyseurs de polymérisation actifs pour la polymérisation d'oléfines fonctionnalisées, bien qu'ils soient plus facilement empoisonnés par les éthers de silyle; les catalyseurs $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ polymérisent 4-TBDMSO-1,6-heptadiène et 5-N,N-diisopropylamino-1-pentène. Une série d'autres éthers de silyle ont été polymérisés. Des analyses ^{13}C NMR préliminaires de polymères obtenus à partir des alpha-oléfines fonctionnalisées avec des catalyseurs $[\text{rac}-(\text{EBTHI})\text{ZrMe}]_{\text{X}}$ sont compatibles avec des microstructures hautement isotactiques. Des polymères surtout syndiotactiques sont produits à -25° en présence de catalyseurs $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]_{\text{X}}$, ce qui est compatible avec le contrôle de fin de chaîne. Le traitement d'éthers de polysilyle avec HCl permet d'obtenir de nouveaux polyalcools. L'ajout de HCl au poly(5-N,N-diisopropylamino-1-pentène) produit le polyelectrolyte correspondant. Les catalyseurs organométalliques/méthylaluminoxane sont actifs pour la polymérisation d'alpha-oléfines contenant des groupes éther de silyle.

IPC 1-7

C08F 36/20; **C08F 4/64**

IPC 8 full level

C08F 4/60 (2006.01); **C08F 4/64** (2006.01); **C08F 4/6592** (2006.01); **C08F 10/00** (2006.01); **C08F 36/20** (2006.01)

CPC (source: EP)

C08F 10/14 (2013.01); **C08F 36/20** (2013.01); **C08F 4/65925** (2013.01); **C08F 4/65927** (2013.01)

C-Set (source: EP)

1. **C08F 36/20** + **C08F 4/64**
2. **C08F 36/20** + **C08F 4/65908**
3. **C08F 10/14** + **C08F 4/65908**

Designated contracting state (EPC)

DE FR GB

DOCDB simple family (publication)

WO 9412547 A2 19940609; **WO 9412547 A3 19940721**; CA 2128691 A1 19940609; EP 0623149 A1 19941109; EP 0623149 A4 19950927; JP H07507095 A 19950803

DOCDB simple family (application)

US 9311186 W 19931117; CA 2128691 A 19931117; EP 94902289 A 19931117; JP 51324293 A 19931117