



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900676686
Data Deposito	08/05/1998
Data Pubblicazione	08/11/1999

Priorità	19720267.5
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	F		

Titolo

COMPONENTE CATALIZZATORE PER LA POLIMERIZZAZIONE DI ETILENE.
--

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale

di INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE, di Taiwan,

con sede a CHUTUNG TOWN, HSINCHU HSIEN (TAIWAN), NO. 195, SEC. 4, CHUNG HSING RD.

Inventori: WANG Shian-Jy, CHEN Yi-Chun, CHAN Shu-Hua, TSAI Jing-Cherng,

TING Ching

CAMPO DELL'INVENZIONE

TO 98A 000386

La presente invenzione si riferisce ad una famiglia di nuovi composti organometallici a sito singolo da impiegare come catalizzatori nella produzione di poliolefine, che non richiedono l'uso di metilalluminossano o borato come cocatalizzatore. Più specificamente, la presente invenzione si riferisce alla preparazione di una famiglia di nuovi catalizzatori organometallici a sito singolo ed alle loro utilizzazioni nella polimerizzazione dell'etilene come pure nella copolimerizzazione di etilene con altre α -olefine, oppure la polimerizzazione di alchil olefine superiori, senza dover usare metilalluminossano o borato come cocatalizzatore. I catalizzatori descritti nella presente invenzione presentano una eccellente attività catalitica ed assicurano il controllo del peso molecolare e della distribuzione del peso molecolare del polimero da produrre.

SFONDO DELL'INVENZIONE

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMJ

Catalizzatori solubili di Ziegler-Natta, che sono spesso indicati come metalloceni o catalizzatori a sito singolo, sono i catalizzatori più comunemente impiegati nei procedimenti industriali di polimerizzazione delle α -olefine. Questo vale in particolare per la produzione di polietilene oppure copolimeri etilene/ α -olefina. I metalloceni sono bis(ciclopentadienil)metalli, che possiedono generalmente una struttura a sandwich in cui il metallo è racchiuso tra due gruppi ciclopentadienilici (ambedue i gruppi ciclopentadienilici si legano con l'atomo di metallo in modo π).

Un catalizzatore di Ziegler-Natta convenzionale contiene tipicamente una miscela di complessi di titanio, vanadio e/oppure alluminio. Nella polimerizzazione o copolimerizzazione di etilene/ α -olefine, sono stati tuttavia osservati vari inconvenienti con i catalizzatori convenzionali di Ziegler-Natta. Questi comprendono distribuzione del peso molecolare relativamente ampia, trasparenza luminosa inadeguata, elevato contenuto di sostanza estraibile e concentrazione relativamente bassa di monomero nel procedimento di polimerizzazione. Il potenziale impiego di catalizzatori solubili di Ziegler-Natta per formare catalizzatori a sito singolo attivo per la polimerizza-

CERBARO Elena
Iscritta Albo nr 426/BMI

zione delle olefine è stato dapprima suggerito da Breslow e Newburg in J. Am. Chem. Soc., vol. 81, pp81-86 (1959), in cui una miscela di metallocene, bis(ciclopentadienil)zirconio bicloruro ed alluminioalchile viene usata come catalizzatore. Tuttavia, l'attività catalitica del catalizzatore modificato di Ziegler-Natta a sito singolo descritta da Breslow e Newburg è inferiore a quella dei catalizzatori di Ziegler-Natta convenzionali. È soltanto dal 1980, dopo la pubblicazione di Sinn e Kaminsky in Advances in Organometallic Chemistry, vol. 18, P123 (1980), nei Brevetti tedeschi 2.608.933 e 2.608.863 e nel Brevetto europeo n. 35242, che è possibile impiegare con efficacia il bis(ciclopentadienil)zirconio bicloruro con alluminossano come cocatalizzatore nei procedimenti di polimerizzazione dell'etilene.

Con riferimento all'uso di composti bis(ciclopentadienil)metallici come catalizzatori per il polietilene, la domanda di Brevetto europeo n. 129368 (1984) ("Eur-368") descrive una composizione catalitica comprendente bis(ciclopentadienil)zirconio bicloruro come catalizzatore principale e metilalluminossano come cocatalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene. Il peso molecolare del polietilene ottenuto usando il catalizzatore Eur-368 può raggiunge-

CERVARO Elena
(iscritta all'Albo nr 426/BM)

re 140.000, con una distribuzione del peso molecolare di 3,5. La domanda di Brevetto europeo n. 128045 (1984) ("Eur-045") descrive una composizione catalitica comprendente un bis(ciclopentadienil)zirconio dialchile ed un bis(ciclopentadienil)titanio dialchile come catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene. Il peso molecolare del polimero polietilenico che può essere ottenuto con l'impiego del catalizzatore Eur-045 è stato portato a 323.000; tuttavia, la distribuzione del peso molecolare è pure aumentata a 5,51. La domanda di Brevetto europeo n. 260999 (1988) ("Eur-999") descrive una composizione catalitica comprendente bis(n-butilciclopentadienil)-zirconio cloruro come catalizzatore primario e metilalluminossano come cocatalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene. Il peso molecolare del polietilene ottenuto con l'impiego del catalizzatore Eur-999 può raggiungere i 185.000, con una distribuzione favorevole del peso molecolare di 1,9. Tuttavia, il catalizzatore Eur-999 ha un'attività di soli 461 gPE/m mole Zr·h. La domanda di Brevetto europeo n. 226463 (1987) ("Eur-463") descrive l'uso di cloruro di metil bis-(ciclopentadienil)titanio come catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene.

I suddetti esempi comportano l'uso di metilallu-

minossano come cocatalizzatore. L'uso di un anione ingombrante contenente boro invece dell'alluminossano come catalizzatore o agente attivo nella polimerizzazione dell'etilene è stato dapprima descritto nella domanda di Brevetto europeo n. 277003 e 277004 (1988) ("Eur-003" e "Eur-004"), in cui come cocatalizzatori vengono impiegati tributillammonio tetra(pentafluorofenil)borato e 7,8-dicarborano.

Inoltre, la domanda di Brevetto giapponese n. 63218707 (1988) ("Japan-707") descrive una composizione di catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene; essa comprende bis(ciclopentadienil)titanio dicloruro come catalizzatore primario ed il cocatalizzatore contiene metilalluminossano e 1,2-dicloroetano. Il catalizzatore Japan-707 è in grado di migliorare l'attività catalitica della polimerizzazione dell'etilene a 21.400 gPE/m mole di Ti·h. Più recentemente, la domanda di Brevetto europeo n. 384171 (1990) ha descritto che impiegando bis(ciclopentadienil)titanio dicloruro ed etilalluminossano come catalizzatori, l'attività catalitica nella polimerizzazione dell'etilene può essere ulteriormente migliorata a 131 KgPE/g di Ti·h. Nella domanda di Brevetto mondiale n. W09109882 (1991), è stato scoperto che il peso molecolare del polietilene può ve-

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

nire aumentato a 594.000 con una distribuzione del peso molecolare di 2,15, usando una composizione catalitica che contiene bis(ciclopentadienil)dimetilcromo e dimetilanilin-tetra(pentafluorofenil)borato. Il Brevetto U.S. n. 5.258.475 descrive l'uso di una composizione catalitica per la polimerizzazione dell'etilene che contiene bis(ciclopentadienil)-zirconio dicloruro, alluminio trimetile (cioè trimetilalluminio) e ossido di tributilstagno.

Sono stati pure descritti altri catalizzatori nella tecnica precedente, che sono composti organometallici contenenti bis(ciclopentadienile) ed anelli aromatici come indene o fluorene come ligandi. La domanda di Brevetto europea n. 303519 (1987), descrive una composizione catalitica contenente diindenilzirconio dicloruro, metilalluminossano e tetraetilsilicato per l'uso nella copolimerizzazione di etilene/1-esene; la composizione catalitica presenta un'attività catalitica di 16.800 g PE/gZr·h. Le due molecole di indene possono essere legate tra di loro con atomi di carbonio o silicio, come il gruppo dimetilsilandiile (Me_2Si), il cui uso è stato descritto nel Brevetto U.S. n. 4.871.705 (1990), oppure il gruppo isopropile, il cui uso per formare tale legame è stato descritto nella domanda di Brevetto europeo n. 413326

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

(1991).

Esempi di impiego di composti di fluorene, che contengono tre anelli, come catalizzatore nella polimerizzazione dell'etilene comprendono quelli descritti nella domanda di Brevetto europeo n. 530908 (1993), in cui il bis(ciclopentadienile) ed un gruppo di fluorene vengono legati in π ad un atomo di metallo (zirconio); nella domanda di Brevetto europeo n. 528207 (1992), in cui un gruppo di indene ed un gruppo fluorene vengono legati in π ad un atomo di metallo (zirconio). In ambedue le descrizioni, il gruppo isopropile viene usato per formare il legame necessario. Nel Brevetto canadese n. 2.067.525 (1992) ("Can-525"), due gruppi di coordinazione di fluorene vengono legati ad un composto di zirconio attraverso un gruppo etilenico per preparare un catalizzatore da impiegare nella polimerizzazione dell'etilene. Con il catalizzatore descritto nel Brevetto Can-525, il peso molecolare del polietilene preparato può raggiungere 71.900, con una densità di 0,97. La domanda di Brevetto europeo n. 566988 (1994) descrive l'uso di composti di zirconio fluorene nella copolimerizzazione etilene/5-norbornene.

È stato pure descritto un certo numero di catalizzatori organometallici contenenti soltanto mo-

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

no(ciclopentadienile) come ligandi. Questi comprendono la composizione catalitica che contiene $C_5Me_4SiMe_2NC(CH_3)_2ZrCl_2$ e metilalluminossano, come descritto nella domanda di Brevetto Europeo n. 416815 (1991) per l'impiego nella copolimerizzazione di etilene e 4-metil-1-pentene o 1-esene; e la composizione catalitica, che comprende $C_5Me_4SiMe_2NC(CH_3)_2ZrMe_2$ e $PhNMe_2H^+B(C_6F_5)_4$, come descritto in WO 9200333 ("WO-333") (1992). Con la composizione catalitica descritta in WO-333, il peso molecolare del polietilene può raggiungere 900.000. Il Brevetto U.S. n. 5.214.173 descrive una composizione catalitica per la polimerizzazione di polietilene che contiene $(C_5Me_5)(C_2B_9H_{11})ZrMe$ e triisobutilalluminio; il peso molecolare del polietilene ottenuto è di 182.000.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Uno scopo della presente invenzione consiste nello sviluppare un nuovo composto organometallico per l'uso come catalizzatore nella polimerizzazione dell'etilene e nella copolimerizzazione dell'etilene con una α -olefina, diolefina, monomeri acetilenici insaturi e olefine cicliche. Più specificamente, uno scopo della presente invenzione consiste nello sviluppare un nuovo composto organometallico da impiegare nella preparazione di una composizione catalitica,

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

che contiene pure un trialchilalluminio o dialchilalluminio come cocatalizzatore ma non richiede l'uso di metilalluminossano oppure di un anione ingombrante contenente boro come cocatalizzatore, per catalizzare la polimerizzazione e la copolimerizzazione dell'etilene, che può assicurare una elevata attività del catalizzatore, peso molecolare elevato del polimero, distribuzione del peso molecolare ristretta, elevata trasparenza e/oppure basso contenuto di prodotto estraibile, e può utilizzare una elevata concentrazione di comonomero nel procedimento di copolimerizzazione. Un altro scopo della presente invenzione consiste nel descrivere una composizione catalitica ed il procedimento che la utilizza, contenente il composto organometallico suddescritto ed un cocatalizzatore di trialchil o dialchilalluminio per la migliorata polimerizzazione/copolimerizzazione dell'etilene, senza l'uso del metilalluminossano o dell'anione ingombrante contenente boro come catalizzatore, come richiesto nella tecnica precedente per elevata attività catalitica.

Il composto organometallico descritto nella presente invenzione che può venire usato come catalizzatore nella polimerizzazione e copolimerizzazione di monomeri etilenici è rappresentato dalla formula

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

$(C_5R_nH_{5-n})(L)MX_aY_b$; in cui:

(a) $C_5R_nH_{5-n}$ è un gruppo ciclopentadienile sostituito o non sostituito, in cui n è un numero intero tra 0 e 5, e R è un gruppo alchilico C_{1-6} ;

(b) L è tetrapirazolilborato, idrotrispirazolilborato, diidrobispirazolilborato e loro derivati, in cui almeno uno degli atomi di idrogeno dell'anello pirazolico è sostituito da un gruppo metilico, come per esempio idrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato;

(c) M è un metallo di transizione del Gruppo IIIB, IVB oppure VB;

(d) a e b sono numeri interi, tali che $a+b=m-2$, in cui m ha il valore della valenza di M , e

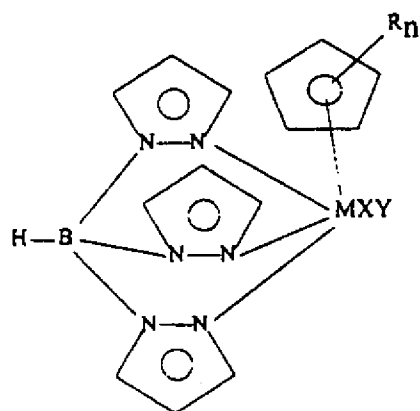
(e) X e Y , che possono essere uguali o diversi, sono atomi di alogeno o ligandi che sono rappresentati dalle formule ER^1 oppure ER^1R^2 , in cui E è un elemento del Gruppo VA o VIA e R^1 e R^2 , che possono essere uguali o diversi, sono un gruppo alchilico C_{1-6} o un gruppo arilico sostituito, come per esempio metile, fenile e pentafluorofenile.

Preferibilmente, M è un metallo di transizione del Gruppo IVB e $a=b=1$, ed il composto organometallico è quindi rappresentato dalla formula $(C_5R_nH_{5-n})(L)MXY$. Si preferisce pure che almeno uno tra X o Y sia un ligando rappresentato dalla formula ER^1 oppure

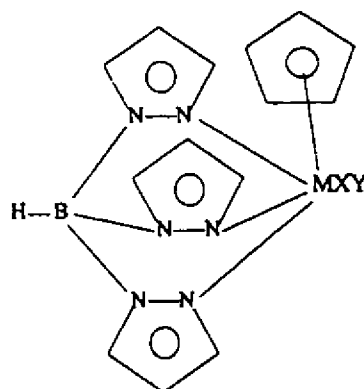
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

ER^1R^2 .

Un esempio dei composti $(C_5R_nH_{5-n})(L)MXY$ descritti nella presente invenzione, che contengono un gruppo idrotrispirazolilborato, è rappresentato dalla Formula I o dalla Formula II seguenti:



(Formula I)



(Formula II)

R_n nella formula I è uguale a R_n in " $C_5R_nH_{5-n}$ ", in entrambe il simbolo "R" rappresenta un gruppo alchilico C_{1-6} .

Varie realizzazioni preferite dei composti sono state sintetizzate nella presente invenzione. Questi comprendono:

- (a) $(\eta^5-C_5H_5)[HB(C_3H_3N_2)_3]Zr(OC_6H_5)_2$;
- (b) $(\eta^5-C_5H_5)[HB(C_3H_3N_2)_3]Zr(OC(CH_3))Cl$;
- (c) $(\eta^5-C_5Me_5)[HB(C_3H_3N_2)_3]Zr(OC_6F_5)_2$; e
- (d) $(\eta^5-C_5H_5)[HB(C_3H_3N_2)_3]Zr(OC_6F_5)_2$.

Negli esempi suddetti, $\eta^5-C_5H_5$ rappresenta un gruppo ciclopentadienilico non sostituito, Me rappre-

senta un gruppo metile, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, rappresenta un gruppo ciclopentadienilico sostituito in cui tutti gli atomi di idrogeno sono stati sostituiti con gruppi Me e $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)$ rappresenta un gruppo pirazolile.

La composizione catalitica descritta nella presente invenzione per catalizzare la polimerizzazione e copolimerizzazione di etilene, comprende pure preferibilmente un trialchil o dialchilalluminio come cocatalizzatore. Come descritto in precedenza, uno dei vantaggi del nuovo composto descritto nella presente invenzione è che non richiede l'uso di metilalluminossano oppure di un anione ingombrante contenente boro come cocatalizzatore.

Nella composizione catalitica suddescritta, preferibilmente, l'alchilalluminio è presente in quantità tale che il rapporto tra gli atomi di metalli di transizione del Gruppo IIIB, Gruppo IVB o Gruppo VB e gli atomi di alluminio sia compreso tra 1:15 e 1:1.000.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLA REALIZZAZIONE PREFERITA

Il nuovo composto organometallico della presente invenzione può venire impiegato come catalizzatore, insieme ad un cocatalizzatore di trialchil o dialchilalluminio, per catalizzare la polimerizzazione dell'etilene e la copolimerizzazione di etilene con

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

altre α -olefine superiori, diolefine, monomeri acetilenicamente insaturi ed olefine cicliche, oppure la polimerizzazione di altre α -olefine superiori. Uno dei vantaggi del nuovo composto descritto nella presente invenzione è che non richiede l'uso di metilalluminossano o di anione ingombrante contenente boro come cocatalizzatore, e che l'elevata attività catalitica, l'alto peso molecolare del polimero, la ristretta distribuzione del peso molecolare dei polietileni o dei copolimeri di etilene, può venire ottenuta usando composizioni catalitiche che contengono il nuovo composto descritto nella presente invenzione come catalizzatore e trialchil o dialchilalluminio come cocatalizzatore.

La presente invenzione descrive pure una composizione catalitica per catalizzare la polimerizzazione e la copolimerizzazione di etilene; essa comprende il nuovo composto organometallico suddescritto ed un trialchil o dialchilalluminio come cocatalizzatore. Come descritto in precedenza, uno dei vantaggi del nuovo composto descritto nella presente invenzione è che non richiede l'uso di metilalluminossano o anione ingombrante contenente boro come cocatalizzatore. Nella composizione catalitica suddescritta, preferibilmente, il trialchil o dialchilalluminio viene im-

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMJ

piegato in quantità tale che il rapporto tra gli atomi di metallo di transizione del Gruppo IIIB, Gruppo IVB o Gruppo VB e gli atomi di alluminio sia compreso tra 1:15 e 1:1.000.

Il catalizzatore descritto nella presente invenzione può anche venire utilizzato in altri procedimenti, come la polimerizzazione di polistirene sindiotattico (sPS), polipropilene sindiotattico (sPP), e ossidazione di resine.

La presente invenzione verrà ora descritta più specificamente con riferimento agli esempi seguenti. Si fa notare che le descrizioni seguenti degli esempi che comprendono una realizzazione preferita della presente invenzione vengono riportate a semplice scopo di illustrazione e descrizione; essi non intendono essere esaustivi o limitare l'invenzione alla precisa forma descritta.

Esempio 1: Sintesi di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$

Si miscelano 1,32 g di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{ZrCl}_2$ e 0,79 g di KOC_6H_5 in 50 ml di CH_2Cl_2 . Dopo agitazione e reazione a temperatura ambiente per 5 ore, il prodotto di reazione viene filtrato per rimuovere il precipitato bianco di KCl . Il distillato limpido viene distillato per rimuovere il CH_2Cl_2 impiegato come solvente, quindi ricristallizzato da una miscela sol-

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

vente toluene/pentano per ottenere un solido bianco. La resa di reazione finale è del 66%.

Esempio 2: Sintesi di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$

Si miscelano 0,22 g di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{ZrCl}_2$ e 0,10 g di $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ in 20 ml di CH_2Cl_2 . Dopo agitazione e reazione a temperatura ambiente per 24 ore, il prodotto di reazione viene filtrato per separare il cloruro di sodio bianco precipitato. Il distillato limpido viene distillato sotto pressione ridotta per separare il CH_2Cl_2 impiegato come solvente, quindi ricristallizzato con una miscela solvente toluene/pentano per ottenere un solido bianco. La resa di reazione finale è dell'84%.

Esempio 3: Sintesi di $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$

Si miscelano 0,20 g di $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{ZrCl}_2$ e 0,17 g di NaOC_6F_5 in 20 ml di CH_2Cl_2 . Dopo agitazione e reazione a temperatura ambiente per 5 ore, il prodotto di reazione viene filtrato per separare il cloruro di sodio bianco precipitato. Il distillato limpido viene distillato sotto pressione ridotta per allontanare il CH_2Cl_2 impiegato come solvente, quindi ricristallizzato da una miscela solvente toluene/pentano ottenendo 0,25 g di un solido bianco. La resa di reazione finale è del 78%.

Esempio 4: Sintesi di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$

Si miscelano 0,22 g di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\}\text{ZrCl}_2$ e 0,21 g di NaOC_6F_5 in 20 ml di CH_2Cl_2 . Dopo agitazione e reazione a temperatura ambiente per 5 ore, il prodotto di reazione viene filtrato per separare il cloruro di sodio bianco precipitato. Il distillato limpido viene distillato sotto pressione ridotta per allontanare il CH_2Cl_2 impiegato come solvente, quindi si ricristallizza con una miscela solvente toluene/pentano ottenendo 0,26 g di un solido bianco. La resa di reazione finale è del 71%.

Esempio 5: Polimerizzazione dell'etilene

Si impiega un recipiente di reazione a pressione in acciaio avente una capacità di 450 ml, dotato di cinque aperture nella sua parte superiore per il collegamento di un agitatore, un regolatore di temperatura, un attacco per l'alimentazione di etilene, una alimentazione del catalizzatore ed una valvola di sicurezza. Il recipiente di reazione viene accuratamente lavato ed essiccato a 110°C per 8 ore prima dell'uso. Prima della carica, si introduce azoto gassoso per allontanare l'ossigeno dal reattore. La temperatura di reazione viene portata a 50°C , quindi si introducono 200 ml di toluene che è stato distillato e degasato. Successivamente si caricano nel reattore $9,84 \times 10^{-6}$ moli di tributilalluminio disciolto in

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

4 ml di toluene, e si aggiunge poi $1,64 \times 10^{-3}$ mmoli di $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ preparato secondo l'Esempio 1 e disciolto in 4 ml di toluene. Dopo agitazione a 50°C per 5 minuti, si introduce etilene gassoso a 150 psi assoluta nel reattore e la reazione viene proseguita per 30 minuti.

Dopo completamento della reazione di polimerizzazione, si scarica la pressione di etilene. Si aggiungono quindi 10 ml di isopropanolo nel reattore per disattivare il catalizzatore/cocatalizzatore. Dopo filtrazione ed essiccamento (a 110°C per 18 ore), si ottiene un polietilene. L'attività del catalizzatore è stata calcolata in $1,72 \times 10^5$ gPE/gZr·h, ed il punto di fusione del polietilene ottenuto viene misurato in 133°C . Il peso molecolare del polietilene prodotto viene determinato mediante cromatografia a permeazione di gel in 174.037, con una distribuzione del peso molecolare di 3,08.

Esempio 6: Polimerizzazione dell'etilene

La procedura di reazione dell'Esempio 6 è identica a quella descritta nell'Esempio 5, salvo il fatto che si impiega il $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3))\text{Cl}$ ottenuto nell'Esempio 2, anziché $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. L'attività del catalizzatore viene calcolata in $7,2 \times 10^3$ gPE/gZr·h ed il punto di

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

fusione del polietilene ottenuto risulta di 132°C.

Esempio 7: Polimerizzazione dell'etilene

La procedura di reazione dell'Esempio 7 è identica a quella descritta nell'Esempio 5, salvo il fatto che si impiega il $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ ottenuto dall'Esempio 3, anziché $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. L'attività del catalizzatore viene calcolata in 2×10^3 gPE/gZr·h. Il peso molecolare del polietilene prodotto viene misurato in 255.483, con una distribuzione del peso molecolare di 4,43 ed il punto di fusione del polietilene ottenuto risulta essere di 134°C.

Esempio 8: Polimerizzazione dell'etilene

La procedura di reazione dell'Esempio 8 è identica a quella descritta nell'Esempio 5, salvo il fatto che si impiega $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ ottenuto dall'Esempio 4, anziché $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. L'attività del catalizzatore viene calcolata in $1,44 \times 10^5$ gPE/gZr·h ed il punto di fusione del polietilene ottenuto risulta essere di 135°C. Il peso molecolare del polietilene prodotto viene misurato in 143.409, con una distribuzione del peso molecolare di 3,06.

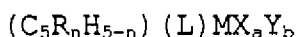
La descrizione precedente delle realizzazioni preferite della presente invenzione è stata presenta-

ta per scopi di illustrazione e descrizione. Ovvie modifiche e cambiamenti sono possibili alla luce degli insegnamenti precedenti. Le realizzazioni vengono scelte e descritte per provvedere la migliore spiegazione dei principi della presente invenzione e la sua realizzazione pratica onde consentire agli esperti del settore di utilizzare l'invenzione in varie realizzazioni e con varie modifiche adatte al particolare uso previsto. Tutte tali modifiche e variazioni rientrano nello scopo della presente invenzione specificato nelle rivendicazioni allegate, quando interpretate in accordo con l'ampiezza alla quale hanno opportunamente, legalmente ed equamente titolo.

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

RIVENDICAZIONI

1. Composto da impiegare come catalizzatore per la polimerizzazione olefinica, detto composto essendo rappresentato dalla formula



in cui:

(a) $C_5R_nH_{5-n}$ è un gruppo ciclopentadienilico sostituito o non sostituito, in cui n è un numero intero tra 0 e 5, e ciascun R è un gruppo alchilico C_{1-6} ;

(b) L è tetrapirazolilborato, idrotrispirazolilborato, diidrobispirazolilborato e loro derivati, in cui almeno uno degli atomi di idrogeno dell'anello pirazolico è sostituito da un gruppo metilico;

(c) M è un metallo di transizione del Gruppo IIIB, Gruppo IVB o Gruppo VB;

(d) a e b sono numeri interi tali che $a+b=m-2$, in cui m è la valenza di M ; e

(e) X e Y , che possono essere uguali o diversi l'uno dall'altro, sono atomi di alogeno o ligandi rappresentati dalla formula ER^1 oppure ER^1R^2 , in cui E è un elemento del Gruppo VA o VIA e R^1 e R^2 , che possono essere uguali o diversi l'uno dall'altro, sono ciascuno scelti tra i gruppi alchilici C_{1-6} , gruppi arilici e gruppi arilici sostituiti.

2. Composto secondo la rivendicazione 1, in cui

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

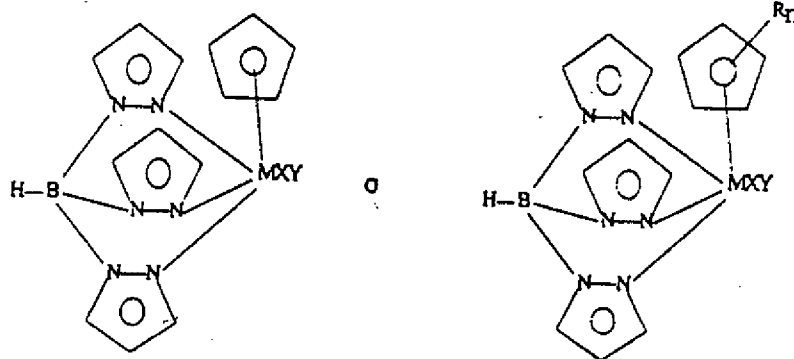
detto M è un metallo di transizione del Gruppo IVB e detti a e b sono ambedue uguali a uno.

3. Composto secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2, in cui almeno detto X o Y è un ligando rappresentato dalla formula ER^1 o ER^1R^2 .

4. Composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui L è idrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato.

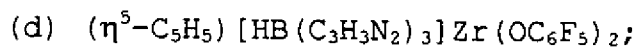
5. Composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, in cui ciascuno di R^1 e R^2 è scelto tra metile, fenile e pentafluorofenile.

6. Composto secondo la rivendicazione 1 che è rappresentato da una delle formule seguenti:



7. Composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, che è rappresentato da una delle formule scelte tra:

- (a) $(\eta^5-C_5H_5) [HB(C_3H_3N_2)_3] Zr(OC_6H_5)_2$;
- (b) $(\eta^5-C_5H_5) [HB(C_3H_3N_2)_3] Zr(OC(CH_3))Cl$;
- (c) $(\eta^5-C_5Me_5) [HB(C_3H_3N_2)_3] Zr(OC_6F_5)_2$; e



in cui $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ rappresenta un gruppo ciclopentadienile
e Me rappresenta un gruppo metile.

8. Composto secondo la rivendicazione 1, che è
rappresentato dalla formula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) [\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3] \text{Zr}-$
 $(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$.

p.i.: INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

Elena Cerbaro
CERBARO Elena

(iscrizione Albo nr 426/BM)



CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)