(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

223 533 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 99 03930
(22) A bejelentés napja: 1997. 06. 17.
(30) Elsőbbségi adatok:
60/019,626 1996. 06. 17. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 97/10457
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 97/48735

(40) A közzététel napja: 2000. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2004. 08. 30.

(51) Int. Cl.[7]

C 08 F 4/70
C 08 F 10/00

(72) Feltalálók:
Canich, Jo Ann Marie, Webster, Texas (US)
Gindelberger, David Edward, Bedminser, New Jersey (US)
Matsunaga, Phillip T., League City, Texas (US)
Shaffer, Timothy Daniel, Houston, Texas (US)
Squire, Kevin Richard, Kingwood, Texas (US)
Vaughan, George Alan, Houston, Texas (US)

(73) Szabadalmas:
ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Texas (US)

(74) Képviselő:
dr. Kiss Ildikó, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer olefinek polimerizálására

KIVONAT

Az olefinmonomerek polimerizálására alkalmas találmány szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer egy késői átmenetifém katalizátor-rendszert, és legalább egy eltérő katalizátor-rendszert tartalmaz, amelyet késői átmenetifém katalizátor-rendszerek átmenetifém metallocén katalizátor-rendszerek és Ziegler–Natta-katalizátor-rendszerek közül választanak. Az előnyös kiviteli alakok legalább egy, kétfogú ligandummal stabilizált 9., 10. vagy 11. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmazó késői átmenetifém katalizátor-rendszert és legalább egy, legalább egy járulékos ciklopenta-dienil-ligandummal stabilizált 4. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmazó átmenetifém metallocén katalizátor-rendszert tartalmaznak. A találmány szerinti polimerizációs eljárás értelmében az olefinmonomereket polimerizációs reakciókörülmények között érintkeztetik a fenti katalizátor-rendszerekkel.

HU 223 533 B1

A találmány késői átmenetifém katalizátorvegyületeket és metallocénvegyületeket tartalmazó vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerekre, és ezek olefinek polimerizálására történő alkalmazására vonatkozik.

A korai átmenetifém-katalizátorok olefinek polimerizálására koordinációs polimerizációval jól ismertek, tipikus példáik a hagyományos Ziegler-típusú katalizátorok, amelyek a periódusos rendszer 4. és 5. csoportjába tartozó fémeken alapulnak (új IUPAC nevezéktan) és az újabb metallocénkatalizátorok, amelyek a 4–6. csoportba tartozó fémeken alapulnak. Azonban az olefinek polimerizálására alkalmas specifikus késői átmenetifém-katalizátorokkal nem lehetett azonos aktivitásszintet vagy móltömeget elérni az olefinek polimerizálása során a fenti katalizátor-rendszerek kifejlesztésekor, ezért további tanulmányok születtek e hiány pótlására.

Johnson, Killian és Brookhart [J. Am. Chem. Soc. *117*, 6414 (1995)] ismertetik Ni- és Pd-komplexek alkalmazását etilén, propilén és 1-hexén oldatban történő homopolimerizálására. A katalizátorprekurzorok négyzetes-planáris M^{2+}, d^8, 16 elektronkomplexek, amelyek szubsztituált kétfogú diiminligandumokat tartalmaznak. Az aktív koordinációs helyeket vagy metil- vagy bromidligandumok foglalják el. A metilligandumos komplexeket $H^+(OEt_2)_2[B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$ képletű vegyülettel, és a bromidligandumos komplexet metil-alumoxánnal (MAO) vagy dietil-alumínium-kloriddal aktiválták kokatalizátorként.

Az EP–A2–0454231 számú szabadalmi leírásban ismertetik a VIII.B. csoportba tartozó fémkatalizátorokat, amelyek alkalmasak etilén, α-olefinek, diolefinek, funkcionalizált olefinek és alkinek polimerizálására. Az ismertetett katalizátorprekurzorok a VIII.B. csoportba tartozó fémek (az új IUPAC nevezéktan szerint a 8., 9. és 10. csoportba tartozó fémek) vegyületei, amelyeket azután diszkrét borátanionokat tartalmazó vegyületekkel aktiváltak. Ismertették az etilén homopolimerizálását metilén-kloriddal, toluollal és dietil-éterrel készült oldatban.

Mivel az új, késői átmenetifém katalizátor-rendszerek az átmenetifém metallocén katalizátoroktól vagy a hagyományos Ziegler–Natta-katalizátoroktól eltérő tulajdonságokat mutatnak, az olefinek polimerizálására történő alkalmazás során megvizsgáltuk a fenti katalizátorok keverékének hatását, hogy ezáltal előnyösebb katalizátor-rendszert nyerjünk.

A találmányt összefoglalóan az alábbiakban ismertetjük.

A találmány olefinek polimerizálására alkalmas vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerre vonatkozik, amely olefinmonomerek polimerizálására alkalmas, és egy késői átmenetifém katalizátor-rendszert és legalább egy ettől eltérő, késői átmenetifém katalizátor-rendszerek, átmenetifém metallocén katalizátor-rendszerek és hagyományos Ziegler-katalizátor-rendszerek közül választott katalizátor-rendszert tartalmaz. Előnyös kiviteli alakok azok, amelyek legalább kettő kétfogú ligandumszerkezettel stabilizált, 9., 10. vagy 11. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmazó késői átmenetifém katalizátor-rendszer keverékét; vagy legalább egy fenti késői átmenetifém katalizátor-rendszer és legalább egy járulékos ciklopenta-dienil-ligandummal stabilizált, 4. csoportba tartozó fémkomplex átmenetifém metallocén katalizátor-rendszer keverékét; vagy legalább egy fent említett késői átmenetifém katalizátor-rendszer és legalább egy, homogén vanádiumkatalizátorok és heterogén $TiCl_3/MgCl_2$ donor katalizátor-rendszerek közül választott Ziegler–Natta-féle katalizátor-rendszer keverékét tartalmazzák. A találmány szerinti eljárás olefinek polimerizálására abból áll, hogy egy vagy több olefint a fenti katalizátor-rendszerekkel érintkeztetünk polimerizációs körülmények között.

Az ábrákat röviden az alábbiakban ismertetjük.

Az 1. és 2. ábrán látható a P2–2, illetve P2–3 polimerminta összetétel szerinti megoszlása (CD), amelyet az US 5008204 számú szabadalmi leírásban ismertetett hőmérséklet növelésével történő elúciós frakcionálással (TREF) határoztunk meg.

A találmányt részletesen az alábbiakban ismertetjük.

A találmány szerinti késői átmenetifém katalizátor-rendszerek az (I) általános képletű késői átmenetifém-vegyületekből származnak, a képletben

M jelentése 9., 10. vagy 11. csoportba tartozó fém, előnyösen egy d^6, d^8 vagy d^{10}, legelőnyösebben d^8 fém;

L jelentése kétfogú ligandum, amely a négyzetes planáris geometriát stabilizálja és az MX_r oxidációs állapotának töltését kiegyenlíti;

X jelentése egymástól függetlenül hidridcsoport, hidrokarbilcsoport, szubsztituált hidrokarbilcsoport, halogénkarbilcsoport, szubsztituált halogénkarbilcsoport, vagy hidrokarbil- és halogénkarbilcsoporttal szubsztituált organometalloid-csoport; vagy

két X egymással összekapcsolódva és a fématomhoz kötődve metallaciklusos gyűrűt alkot, amely körülbelül 3–körülbelül 20 szénatomot tartalmaz; vagy

egy vagy több X jelentése lehet semleges hidrokarbilcsoportot tartalmazó donor ligandum, például olefin-, diolefin- vagy arinligandum; és

r értéke 0, 1, 2 vagy 3.

Ha Lewis-sav-aktivátorokat, például metil-alumoxánt, alumínium-alkileket vagy alkilalumínium-halogenideket alkalmazunk, amelyek képesek egy fent ismertetett X ligandumot szolgáltatni az átmenetifém-komponensnek, vagy ha ionos aktivátort alkalmazunk, amely képes az X elvonására, egy vagy több X jelentése lehet továbbá egymástól függetlenül halogénatom, alkoxid, aril-oxid, amid, foszfid vagy egyéb egyértékű anionos ligandum; két ilyen X összekapcsolódva anionos kelátképző ligandumot alkothat; vagy egy vagy több semleges, nem hidrokarbilatomot tartalmazó donor ligandum, például foszfin-, amin-, nitril- vagy CO-ligandum.

Egy előnyös, találmány szerinti kiviteli alakban az L kétfogú ligandum a (II) általános képlettel jellemezhető, ahol

A jelentése a 13–15. csoportba tartozó elemet tartalmazó összekötő csoport;

E jelentése egymástól függetlenül 15. vagy 16. csoportba tartozó elem, amely az M-hez kötődik;

R jelentése egymástól függetlenül 1–30 szénatomot tartalmazó csoport, vagy kettős csoport, amely hidrokarbil-, szubsztituált hidrokarbil-, halogénkarbil-, szubsztituált halogénkarbil-, hidrokarbil-szubsztituált organometalloid-, halogénkarbil-szubsztituált organometalloid-csoport lehet;

m és n értéke egymástól függetlenül 1 vagy 2 az E vegyértékétől függően; és

p jelenti a kétfogú ligandum töltését, amely az MX_r oxidációs állapotát kiegyenlíti.

A legelőnyösebb találmány szerinti kiviteli alakokban az A összekötő csoport egy (A–1), (A–2), (A–3), (A–4), (A–5), (A–6), (A–7), (A–8), (A–9), (A–10), (A–11), (A–12), (A–13) vagy (A–14) általános képletű csoport, ahol

G jelentése 14. csoportba tartozó elem, különösen C, Si vagy Ge;

Q jelentése 13. csoportba tartozó elem, különösen B és Al; és

R' jelentése egymástól függetlenül hidridcsoport, 1–30 szénatomos hidrokarbilcsoport, szubsztituált hidrokarbilcsoport, halogénkarbilcsoport, szubsztituált halogénkarbilcsoport, vagy hidrokarbil- vagy halogénkarbil-szubsztituált organometalloid-csoport, és adott esetben két vagy több szomszédos R' egy vagy több 4–40 szénatomot tartalmazó, telített vagy telítetlen, ciklusos vagy policiklusos gyűrűt alkothat.

A találmány szerinti legelőnyösebb kiviteli alakban R jelentése egymástól függetlenül nagy térkitöltésű 1–30 szénatomot tartalmazó csoport, amely egy hidrokarbilcsoport, szubsztituált hidrokarbil-, halogénkarbil-, szubsztituált halogénkarbil-, szubsztituált organometalloid-, hidrokarbil-szubsztituált organometalloid-, vagy halogénkarbil-szubsztituált organometalloid-csoport. Nagy térkitöltésű csoportok lehetnek például a fenilcsoportok, a szubsztituált fenilcsoportok, alkilcsoportok és szubsztituált alkilcsoportok, amelyek az E-hez egy tercier szénatomon keresztül kapcsolódnak, az aliciklusos és polialiciklusos csoportot tartalmazó hidrokarbilcsoportok, különösen azok, amelyek tercier szénatomon keresztül kapcsolódnak az E-hez, és a hasonló csoportok.

A fenti definíciókban szubsztituált alatt olyan 1–30 szénatomos csoportokat értünk, amelyek alapvetően hidrokarbilcsoportok, de egy vagy több nem hidrokarbilatomot (például Si, Ge, O, S, N, P, halogénatom stb.) tartalmazhatnak egy vagy több szénatom helyett.

A találmány szerinti legeslegelőnyösebb kiviteli alakban

M jelentése 10. csoportba tartozó fém,

E jelentése 15. csoportba tartozó elem, különösen nitrogénatom,

m és n értéke 0, és

p értéke 0,

az összekötő csoport az (A–1) képletű csoport, és

R jelentése szubsztituált fenilcsoport, előnyösen legalább 2-es és 6-os helyzetben hidrogéntől eltérő R' csoportokkal szubsztituált fenilcsoport.

Nagyobb móltömegű polimerekhez a 2-es és 6-os helyzetben lévő R' csoport előnyösen 3–30 szénatomot tartalmazó hidrokarbilcsoport, és előnyösen egy szekunder vagy tercier szénatommal kötődik a fenilcsoporthoz. Kisebb móltömegű polimerekhez R jelentése 2-es és 6-os helyzetben előnyösen 1–2 szénatomos hidrokarbilcsoport vagy 3–10 szénatomos hidrokarbilcsoport, amely primer szénatommal kapcsolódik a fenilcsoporthoz. Makromerek előállítására R jelentése 2-es és 6-os helyzetben hidridocsoport.

A találmány értelmében a legalább egy járulékos ciklopenta-dienil-ligandummal stabilizált, 4. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmazó átmenetifém metallocén katalizátor-rendszerek ismert metallocénkatalizátorok. Ilyen vegyületek azok, amelyek egyetlen ciklopenta-dienil-ligandumot, vagy szubsztituált származékát tartalmazzák (monociklo-penta-dienil metallocének), valamint azok, amelyek két ciklopenta-dienilligandumot, vagy annak szubsztituált vagy szubsztituálatlan származékát tartalmazzák (bisz-ciklopenta-dienil metallocének). Bármelyik típus lehet áthidalatlan vagy áthidalt, például a két ciklopenta-dienilligandum között, vagy az egyetlen ciklopenta-dienilligandum és egy heteroatomligandum között ugyanazon átmenetifém-centrumon. A fenti vegyületek prekurzor vegyületei, valamint maguk a katalizátor-rendszerek ismertek.

A metallocénvegyületek további ismertetése megtalálható például az US 4871705, 4937299, 5524800, EP–A–0418044, EP–A–0591756, WO–A–92/00333 és WO–A–94/01471 számú szabadalmi leírásokban. A találmány szerinti metallocénvegyületek azok, amelyeket mono- vagy bisz-szubsztituált 4., 5., 6., 9. vagy 10. csoportba tartozó átmenetifém-vegyületként ismertetnek, ahol a ciklopenta-dienil-szubsztituensek maguk is szubsztituálva lehetnek egy vagy több csoporttal, vagy egymással áthidalva lehetnek, vagy egy heteroatomon keresztül kötődhetnek az átmenetifémhez. Nagyobb móltömegű polimer komponensekhez előnyösen a bisz-ciklopenta-dienil- (vagy szubsztituált bisz-ciklopenta-dienil-, például indenil- vagy szubsztituált indenil) gyűrűk áthidaltak, és 2-es helyzetben 1–6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoporttal lehetnek szubsztituálva, továbbá alkil-, cikloalkil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-szubsztituenseket is tartalmazhatnak, az utóbbiak vagy kondenzált, vagy vegyértékkötéssel kapcsolódó gyűrűs szerkezetek, beleértve a többgyűrűs szerkezeteket is, például az US 5278264 és 5304614 számú szabadalmi leírásban ismertetetteket. A fenti szubsztituensek mindegyikének alapvetően hidrokarbil-jellemzőkkel kell rendelkeznie, és legfeljebb 30 szénatomot tartalmaznak, de heteroatomot, legfeljebb 1–3 nem-hidrogén/szénatomot is tartalmazhatnak, ami például N, S, O, P, Si vagy Ge lehet.

A lineáris polietilén vagy etiléntartalmú kopolimerek előállítására alkalmas metallocénvegyület (ahol a kopolimer legalább két eltérő monomert tartalmazó polimert jelent) lényegében bármely ismert vegyület lehet, lásd például a WO–A–92/00333 és az US 5001205, 5057475, 5198401, 5304614, 5308816 és 5324800 számú szabadalmi leírásokat. Az

izotaktikus vagy szindiotaktikus polipropilénblendek előállítására alkalmazott metallocénvegyületek megválasztása, valamint szintézisük a szakirodalomból jól ismert, közelebbről utalhatunk mind a szabadalmi leírásokra, mind a tudományos publikációkra [lásd például Journal of Organmetallic Chemistry *369*, 359–370 (1989)]. Az ilyen katalizátorok jellegzetesen sztereokémiailag merev, aszimmetrikus, királis vagy áthidalt királis metallocének [lásd például az US 4892851, 5017714, 5296434, 5278264, WO–A–(PCT/US92/10066), WO–A–93/19103, EP–A2–0577581, EP–A1–0578838 számú szabadalmi leírásokat; valamint Spaleck W. és munkatársai: „The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts", Organometallics *13*, 954–963 (1994); és Brinzinger H. és munkatársai: „ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths", Organometallics *13*, 964–970 (1994); és az ezekben idézett dokumentumokat].

Előnyösek az olyan mono-ciklopenta-dienil metallocén katalizátorkomponensek, amelyek egy 15. vagy 16. csoportba tartozó heteroatomot is tartalmaznak a 4. csoportba tartozó átmenetifém-centrumhoz kovalensen kötődve, és a ciklopenta-dienil-csoportot tartalmazó ligandumhoz egy áthidaló csoporton keresztül kötődve. Az ilyen katalizátorok a szakterületen jól ismertek, lásd például az US 5055438, 5096867, 5264505, 5408017, 5504169 és WO 92/00333 számú szabadalmi leírásokat. Idézhetjük továbbá az US 5374696, 5470993 és 5494874 számú szabadalmi leírásokat, valamint a WO 93/19104 és EP–A–0514828 számú publikált szabadalmi leírásokat. A ciklikus olefintartalmú kopolimerek például a WO 94/17113, US 08/412507 (1995. 03. 29-én bejelentett) és US 08/487255 (1995. 07. 06-án bejelentett) és WO 96/002444 számon publikált szabadalmi leírásokból ismertek. A találmány értelmében alkalmazhatók továbbá az US 08/545973 számon 1995. 09. 25-én benyújtott szabadalmi leírásban ismertetett, áthidalatlan mono-ciklopenta-dienil, heteroatomtartalmú, 4. csoportba tartozó átmenetifém katalizátorkomponensek is. A fenti irodalmi helyek tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

Metallocénvegyületekre a korlátozás szándéka nélkül, példaként említjük a mono-ciklopenta-dienil-vegyületeket, például a pentametil-ciklopenta-dienil-titán-tri(izopropoxid)-ot, pentametil-ciklopenta-dienil-tribenzil-titánt, dimetil-szilil-tetrametil-ciklopenta-dienil-terc-butil-amido-titán-dikloridot, pentametil-ciklopenta-dienil-titán-trimetilt, dimetil-szilil-tetrametil-ciklopenta-dienil-terc-butil-amido-cirkónium-dimetilt, dimetil-szilil-tetrametil-ciklopenta-dienil-ciklododecilamido-hafnium-dihidridet, dimetil-szilil-tetrametil-ciklopenta-dienil-dodecilamido-titán-dimetilt, az áthidalatlan bisz-ciklopenta-dienil-vegyületeket, például a bisz(1,3-butil, metil-ciklopenta-dienil)-cirkónium-dimetilt, pentametil-ciklopenta-dienil-ciklopenta-dienil-cirkónium-dimetilt; az áthidalt bisz-ciklopenta-dienil-vegyületeket, például a dimetil-szilil-bisz(tetrahidroindenil)-cirkónium-dikloridot, dimetil-szilil-bisz-indenil-cirkónium-dikloridot, dimetil-szilil-bisz-indenil-hafnium-dimetilt, dimetil-szilil-bisz(2-metil-benzindenil)-cirkónium-dikloridot, dimetil-szilil-bisz-(2-metil-benzindenil)-cirkónium-dimetilt; és egyéb mono-, bisz- és trisz-ciklopenta-dienil-vegyületeket, amelyek például az US 5324800 és EP–A–0591756 számú szabadalmi leírásokból ismertek.

A jól ismert Ziegler–Natta átmenetifém katalizátor-rendszerek („Z–N"-rendszerek) jellegzetesen 4., 5. vagy 6. csoportba tartozó átmenetifém-halogenidet vagy -oxi-halogenidet, Ziegler-kokatalizátort és adott esetben donor molekulákat tartalmaznak. Ezek a katalizátor-rendszerek ismertek, és a találmány értelmében alkalmazhatók. A találmány értelmében alkalmazható katalizátorvegyületek leírását az US 4701432 és 4987200 számú szabadalmi leírások tartalmazzák. A fenti szabadalmi leírások tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük. Közelebbről utalunk az US 4701432 számú szabadalmi leírás 5. hasábjának 27. sorától a 6. hasáb 5. soráig, és az US 4987200 számú szabadalmi leírás 27. hasábjának 22. sorától a 28. hasáb 17. soráig tartó bekezdésekre. Elasztomer polimerek előállítására előnyös katalizátorok a találmány értelmében az US 4987200 számú szabadalmi leírásban ismertetett katalizátorok. A polietilén és izotaktikus polipropilén homo- és kopolimerek előállítására szokásosan alkalmazott katalizátor-rendszerek alkalmazhatók a találmány értelmében.

Szakember számára kézenfekvő, hogy a találmány szerinti vegyes katalizátor-rendszerben egyéb katalizátor-rendszerek is alkalmazhatók komponensként. Példaként említjük az US 5079205, 5318935 és 5504049 számú szabadalmi leírásban foglalt kitanítást, amelyet leírásunkba referenciaként beépítettünk.

A katalizátor-rendszerek egymáshoz viszonyított aránya tetszőleges lehet. Előnyös az átmenetifém móljaira vonatkoztatva a 200:1–1:1 arány. Átmenetifém alatt a találmány szerinti katalizátorok csoportjának két eltérő tagját értjük. Ha kettőnél több katalizátor-rendszert alkalmazunk, előnyös bármely kettő között a fent említett arány. Az arányok beállításánál szakember számára ismert, hogy a választott rendszerekben a választott körülmények között a polimerizációs aktivitás különbségei miatt fontos az arány megválasztása. Például α-olefinek jelenléte csökkenti a késői átmenetifém katalizátor-rendszer aktivitását a metallocénrendszerhez viszonyítva. Ezért, ha az egyik polimer komponensnek csak kis részaránya kívánatos, az arány előnyösen nagyobb mint 200:1.

A leírásban a kokatalizátor és aktivátor kifejezést egymással felcserélhető módon alkalmazzuk, és ez lehet bármely vegyület vagy komponens, amely aktiválni képes a késői átmenetifém-vegyületeket, a metallocénvegyületeket és a Z–N-katalizátort, vagy ezek bármelyikét egymástól függetlenül, ha azokat egymástól függetlenül kell aktiválni.

A késői átmenetifém-vegyületet, a metallocénvegyületeket és a Z–N-katalizátort a találmány ér-

telmében a polimerizáció katalizálására bármely olyan módon aktiválhatjuk, amely lehetővé teszi a koordinációs polimerizációt. Ezt elérhetjük például, ha mindegyikük tartalmaz egy elvonható ligandumot, és egy másik ligandumot, amely lehetővé teszi az olefinesen telítetlen monomerek inszertálását, vagy hasonló módon elvonható, és egy inszercióra alkalmas ligandummal helyettesíthető. Megfelelő aktivátorok a metallocénpolimerizáció szokásos aktivátorai; ezek közé tartoznak a Lewis-savak, például az alumoxánvegyületek és az ionizáló, anionperkurzor vegyületek, amelyek egy ligandum elvonásával ionizálják az átmenetifém-centrumot kationná, és annak töltését kiegyenlítő, kompatibilis, nem koordinálódó aniont képeznek. Ezenkívül szokásos organofém Ziegler-kokatalizátor-vegyületek is alkalmazhatók a késői átmenetifém-katalizátorokhoz és magukhoz a szokásos Ziegler-katalizátorokhoz.

A vegyes katalizátor-rendszer alkalmazásakor a katalizátor aktivátorát vagy aktivátorait az alkalmazandó átmenetifém-vegyületek kombinációjától függően választjuk meg. A késői átmenetifém-vegyületet aktiválhatjuk alumoxánnal, Ziegler-kokatalizátorral, nem koordinálódó anionprekurzor vegyületekkel, és a 13–16. csoportba tartozó fémek halogenidsóival, amelyeket az alábbiakban részletesen ismertetünk. Az átmenetifém metallocén vegyületeket előnyösen alumoxánnal vagy nem koordinálódó anionprekurzor vegyületekkel aktiváljuk. Mivel a Ziegler-kokatalizátorok többségét a legtöbb átmenetifém metallocén vegyület tolerálja, ezek jellegzetesen gyenge aktivátorok. A 13–16. csoportba tartozó fémek halogenidsóit nem lehet alkalmazni átmenetifém metallocén vegyületekkel. A szokásos Ziegler–Natta-katalizátorokat előnyösen Ziegler-kokatalizátorokkal aktiváljuk. Az alumoxánok vagy nem koordinálódó anionprekurzor vegyületek jelenléte nem jelenthet problémát, azonban a 3–16. csoportba tartozó fémek halogenidsóinak jelenléte nem ajánlott. A találmány szerinti legelőnyösebb kiviteli alakban, amikor a vegyes katalizátor-rendszer két vagy több eltérő késői átmenetifém-vegyületet tartalmaz, a fent felsorolt aktivátorok bármely kombinációja alkalmazható. Ha a vegyes katalizátor-rendszer egy vagy több késői átmenetifém-vegyületet és egy vagy több átmenetifém metallocén vegyületet tartalmaz, előnyös aktivátorrendszerek a nem koordinálódó anionprekurzor vegyületek vagy alumoxánok, vagy ezek kombinációi, legelőnyösebbek az alumoxánok. Ha a vegyes katalizátor-rendszer egy vagy több késői átmenetifém-vegyületet és egy vagy több szokásos Ziegler–Natta-katalizátort tartalmaz, a legelőnyösebb aktivátorok a Ziegler-kokatalizátorok.

A Ziegler-kokatalizátor rendszerint egy organofém-vegyület, amelyben a fém az elemek periódusos rendszerének 1., 2. 12. vagy 13. csoportjába tartozó fém. Előnyös organo-alumínium-vegyületek az alumínium-alkil, alumínium-alkil-halogenid és alumínium-halogenid vegyületek. Ezeket a (III), illetve (IV) általános képlettel jellemezhetjük, a képletekben

R^1 jelentése egymástól függetlenül hidrid- vagy 1–10 szénatomos hidrokarbilcsoport, például alifás, aliciklusos vagy aromás szénhidrogéncsoport,

X' jelentése halogénatom, és

s értéke 0 és 3 közötti egész szám.

A (IV) általános képletű vegyületek hidrokarbil-alumínium-szeszkvihalogenidek. Példaként említhetjük a trietil-alumínium-, triizobutil-alumínium-, dietil-alumínium-kloridot, $Al_2Et_3Cl_3$-at és $Al_2(i\text{-}Bu)_3Cl_3$-at. Szakemberek számára általánosan ismert, hogy ezek a Ziegler-kokatalizátor-vegyületek nem aktiválják hatékonyan a metallocénvegyületeket.

Hordozó nélküli katalizátor-rendszerekben, ha az aktivátor egy Ziegler-kokatalizátor, a késői átmenetifém-vegyület Ziegler-kokatalizátorhoz viszonyított előnyös mólaránya (amit rendszerint az alumínium móljaival adunk meg) körülbelül 1:1000–1:1, még előnyösebben körülbelül 1:200–1:1, legelőnyösebben körülbelül 1:100–1:1, noha ennél nagyobb vagy kisebb arányok is alkalmazhatók. A Ziegler–Natta-katalizátor (az átmenetifém-atom móljai alapján) Ziegler-kokatalizátorhoz (amelyet az alumínium móljaival mérünk) viszonyított mólaránya előnyösen körülbelül 1:10 000–1:10, még előnyösebben körülbelül 1:5000–1:10 és legelőnyösebben körülbelül 1:2000–1:10, noha ennél nagyobb vagy kisebb arányok is alkalmazhatók. Az összes átmenetifém-vegyület Ziegler-kokatalizátorhoz viszonyított előnyös mólaránya körülbelül 1:10 000–1:1, még előnyösebben körülbelül 1:5000–1:1, és legelőnyösebben körülbelül 1:2000–1:1, noha ennél nagyobb, vagy kisebb arányok is alkalmazhatók. Az összes átmenetifém-vegyületet a vegyes katalizátor-rendszerben jelen lévő átmenetifém-atomok móljainak összes számával mérjük.

Az alkilalumoxánok és módosított alkilalumoxánok katalizátoraktivátorként alkalmazhatók. A katalizátoraktivátorként alkalmazható alumoxánkomponens rendszerint egy (V) általános képletű oligomer alumíniumvegyület, amely ciklikus vegyület, vagy egy (VI) általános képletű lineáris vegyület. Az alumoxánok fenti általános képleteiben

R^2 jelentése egymástól függetlenül 1–10 szénatomos hidrokarbilcsoport, például metil-, etil-, propil-, butil- vagy pentilcsoport, és

n értéke 1 és körülbelül 100 közötti egész szám.

R^2 jelentése egymástól függetlenül halogénatom, például fluor-, klór- és jódatom is lehet, vagy egyéb nem hidrokarbil, egyértékű ligandum, például amid, alkoxid és hasonló, azzal a megkötéssel, hogy az R^2-nek legfeljebb 25 mol%-a jelent egy fent említett nem hidrokarbilcsoportot.

Legelőnyösebben

R^2 jelentése metilcsoport, és

n értéke legalább 4.

Az alumoxánokat különféle ismert eljárásokkal állíthatjuk elő. Például az alumínium-alkilt vízzel kezelhetjük inert szerves oldószerben oldva, vagy hidratált sóval, például inert szerves oldószerben szuszpendált hidratált réz-szulfáttal érintkeztethetjük, amelynek eredmé-

nyeként aluxomán képződik. Általában azonban ezeket egy alumínium-alkil és limitált mennyiségű víz reakciójával állítjuk elő, így lineáris és ciklikus alumoxánok elegyét kapjuk. A metil-alumoxán és a módosított metil-alumoxánok előnyösek. További leírásukat lásd az US 4665208, 4952540, 5041584, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031 és EP 0561476 A1, EP 0279586131, EP 0516476 A, EP 0594218 A1 és WO 94/10180 számú szabadalmi leírásokban, amelyek tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

Ha a találmány szerinti hordozó nélküli katalizátor-rendszerekben az aktivátor egy alumoxán, az összes átmenetifém-vegyület aktivátorhoz viszonyított előnyös mólaránya 1:10 000–10:1, még előnyösebben körülbelül 1:5000–10:1, még ennél is előnyösebben körülbelül 1:1000–1:1.

Az ionizáló anionprekurzor vegyületekkel kapcsolatban alkalmazott nem koordinálódó anion kifejezés (nem koordinálódó anionprekurzor) olyan aniont jelent, amely vagy nem koordinálódik az adott átmenetifém-kationhoz, vagy csak gyengén koordinálódik a kationhoz, ezáltal megfelelő mértékben labilis marad egy semleges Lewis-bázissal történő helyettesítéshez. Kompatibilis nem koordinálódó anionok alatt azokat az anionokat értjük, amelyek nem bomlanak el semlegességig akkor, ha a késői átmenetifém katalizátorvegyületek és az ionizáló anionprekurzor vegyületek között kezdetben kialakult komplex elbomlik. Ezenkívül az anion nem visz át egy anionos szubsztituenst vagy fragmenst a kationra, hogy ezáltal semleges, négy koordinációs számú fémvegyületet és az anionból semleges melléktermeket képezzen. A találmány értelmében alkalmazható nem koordinálódó anionok azok, amelyek kompatibilisek, a késői átmenetifém-kationt stabilizálják olyan értelemben, hogy annak ionos töltését kiegyensúlyozzák, mégis elegendő mértékben labilisak ahhoz, hogy a polimerizáció során az olefinesen telítetlen monomer által helyettesíthetők legyenek. Ezenkívül, a találmány értelmében alkalmazható anionok elegendő nagy molekulaméretttel rendelkeznek ahhoz, hogy részlegesen gátolják vagy segítsék megakadályozni a késői átmenetifém-katalizátor a polimerizálandó monomerektől eltérő Lewis-bázisok általi semlegesítődését, amelyek a polimerizációs rendszerben jelen lehetnek.

Ionos katalizátorokat – amelyek egy átmenetifém-kationt és egy nem koordinálódó aniont tartalmaznak, és koordinációs polimerizációban alkalmazhatók – az US 5064802, 5132380, 5198401, 5278119, 5321106, 5347024, 5408017, valamint WO 92/00333 és WO 93/14132 számú szabadalmi leírásokban ismertetnek. Ezekben egy előnyös előállítási eljárást ismertetnek, amelynek során a metallocéneket egy anionprekurzorral protonálják úgy, hogy egy alkil/hidrid csoport elvonódik az átmenetifémtől, és az kationossá és a nem koordinálódó anionnal azonos töltésűvé válik. Ezek a kitanítások szakember számára használhatók a találmány szerinti késői átmenetifém-katalizátorokra is.

Az olyan ionizáló ionos vegyületek alkalmazása, amelyek aktív protont nem tartalmaznak, de képesek aktív fémkation és nem koordinálódó anion képzésére, szintén ismert (lásd például EP–A–0426637, EP–A–0573403 és US 5387568 számú szabadalmi leírásokat). Brönsted-savaktól eltérő reakcióképes kationok például a ferricénium-, ezüst-, tropílium-, trifenilkarbénium- és trietil-szilílium-kation vagy az alkálifém- vagy alkáliföldfém-kationok, például a nátrium-, magnézium- vagy lítiumkation. A találmány értelmében alkalmazható nem koordinálódó anionprekurzorok további csoportját a hidratált sók képezik, amelyek egy alkálifém- vagy alkáliföldfém-kationt és egy fent ismertetett, nem koordinálódó aniont tartalmaznak. A hidratált sókat előállíthatjuk egy fémkation-nemkoordinálódó anion típusú só és víz reagáltatásával, például a kereskedelmi forgalomból hozzáférhető és könnyen előállítható $LiB(pfp)_4$ hidrolízisével, amelynek eredményeként $[Li \cdot xH_2O]$ $[B(pfp)_4]$ keletkezik, ahol (pfp) jelentése pentafluor-fenil- vagy perfluor-fenil-csoport.

Bármely fém vagy metalloid, amely képes olyan koordinációs komplex kialakítására, amely előnyösen víz (vagy egyéb Brönsted- vagy Lewis-savak) által okozott bomlásnak ellenáll alkalmazható vagy jelen lehet az anionban. Megfelelő fémek például – a korlátozás szándéka nélkül – az alumínium, arany, platina és hasonlók. Megfelelő metalloidok például – a korlátozás szándéka nélkül – a bór, foszfor, szilícium és hasonlók. A nem koordinálódó anionok és prekurzoraik leírása az előző bekezdésekben idézett dokumentumokból ismert, ezen dokumentumok tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

Ionos katalizátorok előállítására szolgáló másik eljárásban olyan nem koordinálódó anionprekurzorokat alkalmazunk, amelyek eredetileg neutrális Lewis-savak, de a késői átmenetifém-vegyületekkel történő ionizációs reakció során kationt és aniont alkotnak, ilyen például a trisz(pentafluor-fenil)-bór, amely úgy működik, hogy egy hidrokarbil-, hidril- vagy szililligandum elvonásával késői átmenetifém-kationt és stabilizáló nem koordinálódó aniont képez (lásd például a metallocén katalizátor-rendszereket ismertető EP–A–0427697 és EP–A–0520732 számú szabadalmi leírásokat). Koordinációs polimerizációra alkalmas ionos katalizátorokat úgy is előállíthatunk, hogy az átmenetifém-vegyületek fémcentrumát az anioncsoportok mellett fémes oxidálócsoportokat tartalmazó anionos prekurzorokkal oxidáljuk (lásd EP–A–0495375 számú szabadalmi leírást). A nem koordinálódó anionok és prekurzoraik leírását ismertető fenti dokumentumokat leírásunkba referenciaként szintén beépítettük.

Ha az ionos nem koordinálódó prekurzor kationrésze egy Brönsted-sav, például proton, vagy egy protonált Lewis-bázis, vagy egy redukálható Lewis-sav, például ferricénium- vagy ezüstkation, vagy alkálifém- vagy alkáliföldfém-kation, például nátrium-, magnézium- vagy lítiumkation, az átmenetifém-aktivátorhoz viszonyított mólaránya tetszőleges lehet, előnyösen körülbelül 10:1–1:10, előnyösebben körülbelül 5:1–1:5,

még előnyösebben 2:1–1:2, még ennél is előnyösebben körülbelül 1,2:1–1:1,2, legelőnyösebben körülbelül 1:1. Hasonló arányok alkalmazhatók az egyéb, nem koordinálódó anionprekurzor vegyületekre is.

A találmány szerinti késői átmenetifém katalizátorvegyületeket ionizáló anionprekurzorokkal is aktiválhatjuk, például a 13–16. csoportba tartozó fémek vagy metalloidok halogenidsóival, előnyösen fluorid- vagy oxi-fluorid-sóival, például az alábbi anionokat szolgáltató sókkal: BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $TeOF_6^-$ és AsF_6^-. Azonban az ilyen aktivátorokat előnyösen mellőzzük, ha a vegyes katalizátor-rendszereket együtt aktiváljuk in situ, mivel a metallocénvegyületek érzékenyek a kompatibilitás biztosításához nem elegendően nagy méretű anionokra.

Ha a 13–16. csoportba tartozó fémek vagy metalloidok halogenidsóit alkalmazzuk aktivátorként, az összes átmenetifém-vegyület aktivátorhoz viszonyított mólaránya előnyösen 10:1–1:10, még előnyösebben körülbelül 5:1–1:5, ennél is előnyösebben körülbelül 2:1–1:2, még ennél is előnyösebben körülbelül 1,2:1–1:12, legelőnyösebben 1:1. Nagyobb és kisebb arányok is alkalmazhatók.

A találmány szerinti késői átmenetifém katalizátorrendszer-komponenseket úgy is előállíthatjuk, hogy az L kétfogú ligandumot, vagy annak ismert prekurzorát megfelelő késői átmenetifém-komplexszel és egy aktivátor vegyülettel kombináljuk tetszőleges sorrendben. Például az L kétfogú ligandum $(2,6\text{-i-}Pr_2C_6H_3N{=}CH)_2$ képletű prekurzorát az $NiBr_2$-$(MeOCH_2CH_2OMe)$ képletű késői átmenetifém-komplexhez adhatjuk oldószerben, például toluolban, amelyben a metil-alumoxán aktivátor vegyület oldva van. Kívánt esetben oxidálószereket vagy redukálószereket is alkalmazhatunk, hogy az előnyös d^6, d^8 vagy d^{10} fémvegyületeket kialakítsuk. Az összes reaktánst tetszőleges sorrendben adagolhatjuk, sőt lényegében szimultán módon is. Ezt az aktivált katalizátort azután egy elkülönítetten aktivált metallocénkomplexszel kombinálhatjuk, vagy egy metallocénvegyülettel, amelyet ezt követően aktiválunk.

Abban az esetben, ha a vegyes katalizátorrendszerben metallocén-kationokat és nem koordinálódó anionokat tartalmazó ionos katalizátorokat alkalmazunk, a teljes katalizátor-rendszer tartalmazhat továbbá egy vagy több befogóvegyületet is. Befogóvegyület alatt olyan vegyületeket értünk, amelyek alkalmasak a poláros szennyeződések eltávolítására a reakciórendszerből. A szennyeződéseket bevihetjük véletlenül, a polimerizációs reakció bármelyik komponensével, különösen a betáplált oldószerrel, monomerrel vagy katalizátorral, és szándékosan, a katalizátor aktivitásának és stabilitásának befolyásolása érdekében. A szennyeződések a katalizátor aktivitásának csökkenését, változását vagy megszűnését eredményezhetik. A poláros szennyeződések vagy katalizátormérgek közé tartozik a víz, oxigén, fémszennyeződések stb. Noha a találmány szerinti késői átmenetifém-katalizátorok kevésbé érzékenyek a szennyeződésekre, mint a metallocén katalizátor-rendszerek, a katalizátormérgek csökkentése vagy eliminálása élő probléma marad. Megfelelő lépésekkel kell ezek reakciórendszerbe jutását megakadályozni, például kémiai kezeléssel, vagy gondos szétválasztási technikákkal a különféle komponensek szintézise alatt vagy azt követően, kis mennyiségekben azonban a befogóvegyületek normálisan is alkalmazhatók a polimerizációs eljárásban.

A befogóvegyület rendszerint egy organofémvegyület, például a 13. csoportba tartozó fémet tartalmazó organofém-vegyület (lásd az US5153157, 5241025 és WO–A–91/09882, WO–A–94/03504, WO–A–93/14132 és a WO 95/07941 számú szabadalmi leírásokat). Ilyen vegyületek például a trietil-alumínium, trietil-borán, triizobutil-alumínium, metil-alumoxán, izobutil-aluminoxán és n-oktil-alumínium. Előnyösek azok a befogóvegyületek, amelyek nagy térkitöltésű vagy 8–20 szénatomos lineáris hidrokarbilszubsztituenst tartalmaznak a fém- vagy metalloid centrumhoz kovalensen kötve, mivel ezek minimalizálják a káros kölcsönhatásokat az aktív katalizátorral. Ha aktivátorként alumoxánt vagy Ziegler-kokatalizátort alkalmazunk, a késői átmenetifém-katalizátor mennyiségéhez viszonyítva bármely felesleg befogóvegyületként fog működni, és nem szükséges további befogóvegyületet hozzáadni. A késői átmenetifém-kation nem koordinálódó anionpárral alkalmazandó befogóvegyület mennyiségét a polimerizációs reakciókban olyan mennyiségre minimalizáljuk, amely még hatékonyan növeli az aktivitást.

A vegyes katalizátor-rendszerhez láncátvivő szereket vagy módosító komponenseket is adhatunk. Az átmenetifém metallocén vagy Ziegler–Natta-katalizátorrendszerekkel előállított polimer móltömegének csökkentésére szolgáló láncátvivő szerek közé tartozik például a hidrogén és a (VII) általános képletű szilánok, a képletben

x értéke 1, 2 vagy 3, és

R* jelentése egymástól függetlenül 1–20 szénatomos hidrokarbilcsoport vagy hidrokarbil-oxi-csoport, például metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil-, nonil-, decil-, dodecil-, fenil-, metoxi-, etoxi-, propoxi-, fenoxicsoport és hasonlók.

Ha aktivátor komponensként alumoxánokat vagy Ziegler-kokatalizátorokat alkalmazunk, láncátvivő szerként alkoholokat, például etanolt, izopropanolt vagy fenolt; és boránokat, például katechol-boránt is alkalmazhatunk. Az említett láncátvivő szerek nem csökkentik hatékonyan a késői átmenetifém katalizátor-rendszerekkel előállított polimer móltömegét.

A találmány szerinti immobilizált katalizátorrendszereket heterogén polimerizációs eljárásokban alkalmazhatjuk, például tömegében, szuszpenzióban vagy gázfázisban végzett polimerizációs reakciókban. Ezeket az egyéb koordinációs katalizátor-rendszerek hordozóra vitelére alkalmas bármely hatékony eljárással előállíthatjuk, hatékony alatt azt értjük, hogy az így előállított katalizátor a kívánt heterogén polimerizációs eljárásban polimer előállítására alkalmazható. Előnyös eljárásokat ismertetnek az US 60/020095 számon 1996. június 17-én bejelentett szabadalmi leírásban, az US 08/466547 számon 1995. június 6-án bejelentett szabadalmi leírásban, valamint annak WO 96/00245 számon közzétett megfe-

lelőjében, és az US 08/474948 számon 1995. július 6-án bejelentett, WO 96/04319 számon publikált szabadalmi leírásban. Az aktivált katalizátort a WO 91/0882 és WO 94/03506 számon publikált szabadalmi leírásokban ismertetett módon is hordozóra vihetjük, különösen akkor, ha elektronosan stabilizáló, nem koordinálódó anionokat szolgáltató ionizáló aktivátorokat alkalmazunk. A fenti dokumentumok tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

Egyéb eljárások találhatók a metallocénkatalizátorokat ismertető alábbi iratokban, amelyek a találmány szerinti katalizátor-rendszerek előállítására is alkalmasak. Az US 4937217 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban trimetil-alumínium és trietil-alumínium elegyét adják dehidratálatlan szilícium-dioxidhoz, amelyhez ezután hozzáadják a metallocén katalizátorkomponenst. Az EP–308177–B1 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint nedves monomert adagolnak metallocént, trialkil-alumíniumot és dehidratálatlan szilícium-dioxidot tartalmazó reaktorba. Az US 4912075, 4935397 és 4937301 számú szabadalmi leírások szerint trimetil-alumíniumot adnak dehidratálatlan szilícium-dioxidhoz, majd a metallocén hozzáadásával száraz, hordozós katalizátor-rendszert állítanak elő. Az US 4914253 számú szabadalmi leírás szerint trimetil-alumíniumot adnak dehidratálatlan szilícium-dioxidhoz, hozzáadják a metallocént, majd a kapott hordozós katalizátor-rendszert hidrogénnel szárítva polietilénviaszt állítanak elő. Az US 5008228, 5086025 és 5147949 számú szabadalmi leírások szerint száraz hordozós katalizátor-rendszert állítanak elő oly módon, hogy trimetil-alumíniumot adnak vízzel impregnált szilícium-dioxidhoz, és az in situ így kialakított alumoxánhoz azután hozzáadják a metallocént. Az US 4808561, 4897455 és 4701432 számú szabadalmi leírás szerint úgy állítanak elő hordozós katalizátort, hogy egy inert hordozót, rendszerint szilícium-dioxidot kalcinálnak, és metallocén(ek)kel és aktivátor/kokatalizátor komponenssel hozzák érintkezésbe. Az US 5238892 számú szabadalmi leírás szerint száraz, hordozós katalizátor-rendszert állítanak elő oly módon, hogy egy metallocént egy alkil-alumíniummal elegyítenek, majd hozzáadják a dehidratálatlan szilícium-dioxidot. Az US 5240894 számú szabadalmi leírás szerint a hordozós metallocén/alumoxán katalizátor-rendszert úgy állítják elő, hogy metallocén/alumoxán reakcióoldatot állítanak elő, hozzáadnak egy pórusos hordozót, és a kapott szuszpenziót bepárolva lényegében az összes maradék oldószert a hordozóból eltávolítják. A fenti dokumentumok tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

A találmány értelmében polimer hordozók is alkalmazhatók, lásd például a WO 95/15815 és US 5427991 számú szabadalmi leírásokat. A fenti iratokban a metallocénkatalizátorokra leírtak szerint a találmány szerinti komplex katalizátorokat vagy adszorbeálhatjuk vagy abszorbeálhatjuk a polimer hordozón, különösen ha az pórusos részecskékből áll, vagy kémiailag köthetjük a polimer láncban lévő vagy ahhoz kovalensen kötött funkciós csoportokon keresztül.

Ha a találmány szerinti immobilizált katalizátor-rendszerekben az aktivátor alumoxán, az összes átmenetifém-vegyület aktivátorhoz viszonyított előnyös mólaránya 1:500–10:1, előnyösebben körülbelül 1:200–10:1, még előnyösebben körülbelül 1:120–1:1.

A megfelelő szilárd részecskehordozók rendszerint polimer vagy tűzálló oxidanyagokból állnak, amelyek előnyösen pórusosak, ilyenek például a talkum, szervetlen oxidok, szervetlen kloridok, például magnézium-klorid és a gyantás hordozóanyagok, például a polisztirol, poliolefin vagy polimer vegyületek, vagy bármely szerves hordozóanyag és hasonlók, amelyek átlagos részecskemérete előnyösen 10 μm-nél nagyobb. Előnyös hordozóanyagok a szervetlen oxidok, amelyek közé tartoznak az elemek periódusos rendszerének 2., 3., 4., 5., 13. vagy 14. csoportjába tartozó fémek vagy metalloidok oxidjai. Egy előnyös kiviteli alakban a katalizátor hordozóanyaga például szilícium-dioxid, alumínium-oxid, szilícium-alumínium-oxid vagy ezek elegye. Önmagukban, vagy szilícium-dioxiddal, alumínium-oxiddal vagy szilícium-alumínium-oxiddal kombinációban alkalmazható egyéb szervetlen oxidok a magnézium-oxid, a titán-dioxid, a cirkónium-dioxid és hasonlók.

A találmány szerinti eljárás előnyös kiviteli alakjaiban a vegyes katalizátor-rendszert folyadékfázisban (oldatban, zagyban, szuszpenzióban, oldószer vagy szuszpendálószer nélküli fázisban vagy ezek kombinációiban), nagynyomású folyadék- vagy szuperkritikus folyadékfázisban, vagy gázfázisban alkalmazzuk. A fenti eljárások bármelyikét alkalmazhatjuk egyedi, párhuzamosan vagy sorba kapcsolt reaktorokban. A folyadékfázisú eljárások során az olefinesen telítetlen monomereket a fent leírt katalizátor-rendszerrel hozzuk érintkezésbe megfelelő hígító- vagy oldószerben, és a monomereket a találmány szerinti kopolimerek előállításához szükséges ideig hagyjuk reagálni. Megfelelőek a hidrokarbil oldószerek, mind az alifások, mind az aromások, előnyös a hexán és a toluol. A tömegében vagy zagyban végzett eljárásokat rendszerint úgy hajtjuk végre, hogy a katalizátorokat az olefinesen telítetlen monomerekkel cseppfolyós monomerben, illetve inert hígítószerben érintkeztetjük, a katalizátor rendszerint hordozós. Gázfázisú eljárásokban hasonló módon hordozós katalizátorokat alkalmazunk, és az eljárást etilénhomopolimerek vagy -kopolimerek koordinációs polimerizációval történő előállítása esetén szokásosan alkalmazott körülmények között hajtjuk végre. Példaként említhetjük az US 4543399, 4588790, 5028670, 5352749, 5382638, 5405922, 5422999, 5436304, 5453471 és 5463999 számú szabadalmi leírást és a WO94/28032, 95/07942 és 96/00245 számú közzétételi iratokat, amelyek tartalmát referenciaként leírásunkba beépítettük. Az eljárást általában körülbelül –100 °C–körülbelül 150 °C, előnyösen körülbelül 40 °C–120 °C hőmérséklet-tartományban, 7000 kPa-ig terjedő nyomáson, rendszerint körülbelül 690 kPa–2415 kPa nyomástartományban folytatjuk le. Előnyösek a folyamatos eljárások, amelyekben fluidizált ágyat és fluidizáló közegként visszavezetett anyagáramokat alkalmazunk.

A szuszpenziós polimerizációs eljárásokban, amelyekben találmány szerinti immobilizált katalizátorrendszereket alkalmazhatunk, a polimerizációs közeg általában vagy egy cseppfolyós monomer, például propilén, vagy egy szénhidrogén-oldószer vagy hígítószer, előnyösen alifás paraffin, például propán, izobután, hexán, heptán, ciklohexán stb., vagy egy aromás oldószer vagy hígítószer, például toluol. A polimerizáció hőmérséklete lehet alacsony, például 50 °C-nál alacsonyabb, előnyösen 0–30 °C, vagy magasabb, például 150 °C-ig, előnyösen 50–80 °C-ig, vagy a fent megadott határok közötti bármely egyéb hőmérséklet. A nyomás körülbelül 0,76 és 4,8 MPa (100–700 psia) között változhat. További ismertetés található az US 5274056 és 4182810, valamint WO 94/21962 számú iratokban, amelyek tartalmát leírásunkba referenciaként beépítettük.

Általában a polimerizációs reakciók hőmérséklete oldatban, tömegében végzett vagy szuperkritikus polimerizációs eljárásokban körülbelül –50 °C és körülbelül 250 °C között változhat. A reakció-hőmérséklet előnyösen –20 °C és 220 °C között változhat, még előnyösebben 200 °C alatt van. A nyomás körülbelül 0,1333 kPa (1 Hgmm) és $2,5 \times 10^5$ kPa (2500 bar) között, előnyösen 0,1 bar és 1600 bar, legelőnyösebben 1,0 és 500 bar között változhat. Ha kisebb móltömegű kopolimereket (például $M_n \leq 10\,000$) kívánunk előállítani, a reakciót célszerűen körülbelül 0 °C feletti hőmérsékleten, és 500 bar alatti nyomáson játszatjuk le.

Szakember számára magától értetődően a találmány szerinti katalizátorvegyületeket és -komponenseket egy vagy több ilyen katalizátor-rendszert vagy komponenst tartalmazó, sorba kapcsolt vagy párhuzamosan kapcsolt reaktorokban is alkalmazhatjuk egy vagy több találmány szerinti kopolimert tartalmazó polimer blendek, vagy ezek egyéb polimerekkel és kopolimerekkel alkotott blendjei előállítására, ezáltal olyan blendeket nyerünk, amelyek szélesebb polidiszperzitással rendelkeznek, és előnyösebben feldolgozható polimer kompozíciókat, és javított ütőszilárdságú polimer blendkompozíciókat eredményeznek.

A találmány szerinti katalizátorokkal a fent ismertetett módon telítetlen monomerek, azaz olefinesen vagy etilénesen telítetlen monomerek olyan polimer termékekké polimerizálhatók, amelyek móltömege (tömeg szerinti átlagos móltömege, M_w) körülbelül 500–körülbelül 3×10^6. Még tipikusabban, a polimer termékek M_w-értéke körülbelül 1000–körülbelül $1,0 \times 10^6$, és móltömegeloszlásuk szűk, körülbelül 1,9–4,0. Megfelelő telítetlen monomerek például az etilén, a 3–20 szénatomos α-olefinek, a 4–20 szénatomos geminálisan szubsztituált olefinek, a 8–20 szénatomos aromásan szubsztituált olefinek, a 4–20 szénatomos ciklikus olefinek, a 4–20 szénatomos nem konjugált diolefinek, vagy a 20–legalább 1000 szénatomos, vinil- és vinilidénvégű makromerek. A polimer termék előnyösen polietilénhomopolimer, etilénkopolimer, különösen polietilén plasztomer és elasztomer lehet. A katalizátorok poláros monomerekkel szembeni ismert toleranciája következtében etilénesen telítetlen poláros monomerek is polimerizálhatók vagy kopolimerizálhatók. Előnyös poláros monomerek például a 4–20 szénatomos olefinek, amelyek funkciós csoportokat, például észter-, karboxilát-, nitril-, amin-, amid-, alkohol-, halogenid-, karbonsavcsoportokat és hasonlókat tartalmaznak. Előnyösebbek a vinil-észterek, -halogenidek és -nitrilek. Ezenkívül az US 4987200 számú szabadalmi leírásban ismertetett maszkírozott monomerek is megfelelnek.

A találmány szerinti katalizátorokkal előállított polimerek további fontos jellemzője az összetétel szerinti megoszlás (CD). Az összetétel szerinti megoszlás mértéke az összetétel szerinti eloszlásszélesség-index (CDBI). A CDBI-definíció szerint azon kopolimer molekulák tömeg%-a, amelyek komonomertartalma az átlagos összes moláris komonomertartalom 50%-án (azaz mindkét oldalon 25%-án) belül van. A kopolimer CDBI-értékét könnyen meghatározhatjuk jól ismert eljárásokkal, a „kopolimerminta egyes frakcióinak izolálásával. Egyik ilyen módszer a hőmérséklet emelésével történő elúciós frakcionálás (TREF), amelyet Wild és munkatársai [J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. *20,* 441 (1982)], valamint az US 5008204 számú szabadalmi leírásban ismertetnek, amelyek tartalmát referenciaként leírásunkba beépítettük.

A CDBI meghatározására először a kopolimernek meghatározzuk az oldhatóságeloszlási görbéjét. Ezt a fent említett TREF-módszer alkalmazásával kapott adatokkal hajthatjuk végre. A fenti oldhatóságeloszlási görbét úgy kapjuk, hogy a kopolimer szolubilizált frakciójának tömegét a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk. Ezt alakítjuk át tömegfrakció-összetétel szerinti eloszlásgörbévé. Annak érdekében, hogy az összetétel elúciós hőmérséklettel való összefüggését egyszerűsítsük, feltételezzük, hogy a tömegfrakciók $M_n \geq 15\,000$ értékkel rendelkeznek, ahol M_n a szám szerinti átlagos móltömegfrakciót jelenti. Az alacsony tömegfrakciók általában a találmány szerinti polimer triviális részét jelentik. A leírás további részében és az igénypontokban tartjuk magunkat ehhez a feltételezéshez, miszerint a CDBI-mérésekben az összes tömegfrakciók $M_n \geq 15\,000$ értékkel rendelkeznek.

A tömegfrakció-összetétel szerinti eloszlásgörbéből a CDBI-t úgy határozzuk meg, hogy megállapítjuk a minta azon tömegszázalékát, amelynek komonomertartalma az átlagos komonertartalom mindkét oldalán 25%-on belül van. A kopolimer CDBI-értéke meghatározásának további részletei szakember számára ismertek, lásd például a WO 93/03093 számú iratot (közzététel napja: 1993. február 18.).

A találmány szerinti katalizátorokkal előállított polimerek CDBI-értéke általában nagyobb mint 50%–99%, előnyösen 50%–85%, még előnyösebben 55%–80%, ennél is előnyösebben nagyobb mint 60%, ennél is előnyösebben nagyobb mint 65%. Nyilvánvaló, hogy ennél nagyobb vagy alacsonyabb CDBI-értékek is kaphatók más katalizátor-rendszerek alkalmazásával, az eljárás műveleti körülményeinek változtatásával.

Az összes megadott móltömeg tömeg szerinti átlagos móltömeget jelent, hacsak másként nem említjük.

A móltömegeket [tömeg szerinti átlagos móltömeget (M_w) és szám szerinti átlagos móltömeget (M_n)] gélszűréses kromatográfiával határoztuk meg, hacsak másképp nem említjük, Waters 150 gélszűréses kromatográf alkalmazásával, amely differenciális törésmutató detektorral (DRI) van ellátva, és polisztirolstandardekkel van kalibrálva. A mintákat 1,2,4-triklór-benzolban (145 °C-on) futtatjuk három sorba kapcsolt Shodex GPC AT–80 M/S oszlop alkalmazásával. Ezt az általános módszert a „Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III" című könyvben [J. Cazes Ed., Marcel Decker, 207. oldal (1981)] ismertetik, amelynek tartalmát referenciaként leírásunkba beépítettük. Az oszlopszórásra nem alkalmaztunk korrekciót; azonban általánosan elfogadott standardekkel kapott adatok (például a National Bureau of Standards Polyethylene 1475 adatai) bizonyítják, hogy az elúciós időkből az M_w/M_n értékeket 0,1 egység pontossággal lehet meghatározni. A numerikus analíziseket a Waters Corporation Expert Ease szoftverje alkalmazásával hajtottuk végre. A GPC-VIS-sel meghatározott M_w-értékeket Viscotek 150R detektorral felszerelt, és „polisztirolstandardekkel kalibrált Waters 150 gélszűréses kromatográffal mérjük. A mintákat 1,2,4-triklór-benzolban futtatjuk (135 °C-on) sorba kapcsolt négy Shodex AT802, 803, 804 és 805 oszlop alkalmazásával. Ezt az általános módszert R. U. Lew, P. Cheung, S. T. Balke és T. H. Moruy ismertetik [Journal of Applied Polymer Science *47*, 1685–1701 (1993)]. Az oszlopszórás korrekcióit pentakontán-standard alkalmazásával végezzük.

Az elágazási indexet (g') az alábbiak szerint definiáljuk:

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l}$$

ahol $[\eta]_b$ az elágazásos polimer belső viszkozitását, és $[\eta]_l$ az elágazott polimerrel azonos móltömegű lineáris polimer belső viszkozitását jelenti. A fenti definíció monodiszperz polimerekre egyértelmű. Amikor polidiszperz teljes polimerekre alkalmazzuk, azonos viszkozitás szerinti átlagos móltömegű elágazó és lineáris anyagokat kell összehasonlítani, hogy az eltérő polidiszperzitásokat megmagyarázzuk. Ez utóbbi komplikációt elkerülhetjük a GPC-VIS módszer alkalmazásával, mivel a belső viszkozitást és a móltömeget egyedi elúciós térfogatoknál mérjük, amelyek kétségtelenül szűk diszperzitású polimert tartalmaznak.

A g' faktort egy másik elágazási indexszel, a g-vel hozhatjuk összefüggésbe a

$$g' = g^k$$

egyenlet alkalmazásával, ahol g jelenti az azonos móltömegű elágazó és lineáris polimer girációjának átlagos négyzetes sugarai arányát. A k kitevő 0,5 és 1,5 között változhat várhatóan az anyagban lévő elágazó szerkezet típusától függően. A k=0,7 értéket alkalmazzák újabban az irodalomban az LDPE-re. Ezt az értéket alkalmazták a kopolimermodellek tanulmányozásában is. Eltérő k értékeket is alkalmaztak az irodalomban más szerzők.

A Zimm–Stockmayer-elmélet lehetőséget nyújt a g faktor és a hosszú láncú elágazások mennyisége (N_w) közötti összefüggés megállapítására:

$$g = \frac{6}{N_w}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2+N_w}{N_w}\right)^{1/2} \ln\left(\frac{(2+N_w)^{1/2}+N_w^{1/2}}{(2+N_w)^{1/2}-N_w^{1/2}}\right)-1\right]$$

Végül, a hosszú láncú elágazás gyakoriságát az alábbi egyenlettel számíthatjuk ki:

$$\text{Elágazás gyakorisága} = \frac{N_w}{M}(14\,000)$$

ahol M jelenti a móltömeget.

A fenti számítások három fő meghatározó alapfeltevésen alapulnak:

- a rövid szénláncú elágazások (például butil-, hexilelágazások) jelenlétét figyelmen kívül hagyjuk, ami a hosszú láncú elágazások gyakoriságának és mennyiségének túlbecsléséhez vezet. A fenti feltevés hatása a számítások pontosságára az anyagban jelen lévő rövid láncú elágazások mennyiségétől függ;
- a k kitevő pontosan ismert a vizsgált anyagokra, és nem változik a móltömegeloszlással. Nyilvánvalóan a k megválasztása alapvető hatást fejt ki a hosszú láncú elágazások mennyiségének és gyakoriságának végső becslése pontosságára;
- a Zimm–Stockmayer-egyenlet, noha úgynevezett theta-oldószerben lévő polimerre lett megállapítva, alkalmazható ugyanerre a polimerre a GPC-VIS-eljárásban alkalmazott oldószerben is, amely nem theta-oldószer.

Mivel a fenti feltevéseket nem vizsgáltuk a leírásban ismertetett polimerekre, a hosszú szénláncú elágazások – továbbiakban elágazások – mennyiségére és gyakoriságára ismertetett értékeket becsléseknek kell tekinteni, és nem a valódi értékek pontos meghatározásának. Azonban ezeket az értékeket célszerűen alkalmazhatjuk a különféle anyagok összehasonlítására.

A találmány szerinti vegyes katalizátorok elsődleges előnye az, hogy egyetlen reaktorban lehet blendeket előállítani, ezáltal elkerülhetők a polimer reaktorban vagy reaktorokban történő előállítása után az utólagos fizikai keverési lépéssel kapcsolatos nehézségek és költségek. Szakirodalomból jól ismert, hogy a nagy móltömegű polimerek, és a nagyon eltérő viszkozitású polimerek nehezen keverhetők mechanikusan. Ezek a problémák elkerülhetők, ha a polimer láncokat molekuláris szinten keverjük a polimerizációs eljárás során vegyes katalizátorok alkalmazásával.

Mivel a késői átmenetifém-katalizátorok eltérően reagálnak a reaktorkörülményekre, mint a metallocének vagy a szokásos Ziegler–Natta-katalizátorok, a találmány szerinti vegyes katalizátorok új lehetőségeket nyújtanak a móltömegeloszlás és a polimer blendek összetétel szerinti eloszlásának szabályozására. A megfelelő reaktorkörülmények kiválasztásához szükség van a késői átmenetifém-katalizátorok egyéb átmenetifém-katalizátorok jelenlétében mutatott viselkedésének megismerésére és megértésére. E vonatkozásban meglepő szinergetikus hatást találtunk a találmány

szerinti katalizátorelegyek katalizátorkomponensei között, amely a katalizátor reakciókörülményekre adott nem várt válaszához, és új és hasznos polimer termékekhez vezet.

Azt tapasztaltuk, hogy határozott különbségek vannak a késői átmenetifém-katalizátorok és a metallocén- vagy Ziegler–Natta-katalizátorok reakciókörülmények változtatására adott válaszában. Például a késői átmenetifém-katalizátorokkal drámai változások érhetők el a velük előállított polimerekben lévő elágazások mennyiségében a reakció hőmérsékletének változásával (lásd a P1–3–P1–5 példákat). Ezzel szemben a metallocén- vagy Ziegler–Natta-katalizátorok sokkal kevésbé befolyásolják az elágazások mennyiségét (mivel az elágazások mennyisége a komonomer beépülésén alapul) a hőmérséklet-változások függvényében. Hasonló módon, a késői átmenetifém-katalizátorokkal előállított polimerekben lévő elágazások mennyisége sokkal jobban függ az etilénnyomástól vagy -koncentrációtól (lásd P4–1–P5–5 példákat), mint az átmenetifém metallocénekkel vagy Ziegler–Natta-katalizátorokkal előállított polimereké. Ezenkívül azt is kimutattuk, hogy a komonomer jelenléte sokkal kisebb hatást fejt ki az elágazások mennyiségére késői átmenetifém-katalizátorok esetén (P3–1 példa a P3–3 példával szemben, és a P3–2 példa a P3–4 példával szemben az US 97/10418, 1997. június 17-én benyújtott szabadalmi leírásban), mint az átmenetifém metallocének vagy Ziegler–Natta-katalizátorok esetén.

Azt is kimutattuk, hogy a késői átmenetifém-katalizátorok nem várt módon érzéketlenek a láncátvivő szerekre, például a H_2-re, szilánokra, izopropanolra stb. (lásd a P1–1, P1–2, P1–3, PC–8, P6–1–P6–3, P6–4, P8–2 és P7–3 példák adatait). Másrészről a szokásos Ziegler–Natta- és metallocénkatalizátorok szakirodalomból ismert módon nagyon érzékenyek az ilyen láncátvivő szerekre. A H_2-t a gyakorlatban gyakran alkalmazzák reaktorokban a polimer termékek móltömegének szabályozására. A láncátvivő szerként alkoholokat, például izopropanolt alkalmazó katalizátor-rendszerekben alumoxán vagy egyéb szerves alumíniumaktivátornak is jelen kell lennie komponensként. A katalizátorok H_2-re vagy egyéb láncátvivő szerekre adott válaszainak eltérősége miatt a találmány szerinti vegyes katalizátorokkal egy új módszer adódik a móltömegeloszlások szabályozására. A reakciókörülményeket választhatjuk meg, hogy a keverék késői átmenetifém-komponenseiből eredő kívánt móltömegeket nyerjük, és a metallocénekből és szokásos Ziegler–Natta-katalizátorokból eredő móltömegek beállítására láncátvivő szereket alkalmazhatunk.

A polimer blendek móltömege és összetétel szerinti megoszlása gyakran meglepő. A komonomer-összetétel szerinti eloszlásgörbéket TREF-módszerrel határoztuk meg a VIA táblázatban bemutatott szakaszos polimerizációs példák esetén, ahol a jellemző adatokat is ismertetjük. Világosan megkülönböztethető csúcsokat figyeltünk meg minden esetben, amelyek a késői átmenetifém-katalizátoroknak vagy metallocéneknek tulajdoníthatók, ezeket az 1. és 2. ábrán mutatjuk be, amelyek a P2–2, illetve P2–3 példa szerinti polimerek adatait mutatják. Az összehasonlító PC–1 és PC–2 példák azt mutatják, hogy a metallocén-katalizátorok 2% erősen elágazó (nem kristályosodó) polimert produkálnak. A bal csúcsok (alacsony hőmérsékletű elúció) világosan a késői átmenetifém-katalizátoroknak tulajdoníthatók (lásd PC–3), és a magas hőmérsékleten eluálódó polimer a metallocénkatalizátoroknak. A P2–1 és P2–2 példák illusztrálják a vegyes katalizátor-rendszerek előre nem várható viselkedését. A PC–3 egykomponensű katalizátorral kapott adatokból arra lehetne következtetni, hogy az S–6 vegyes katalizátor etilénnel történő érintkeztetéséből (P2–1 példa, hexén nélkül) származó izolált polimer 22%-a ered a TM-4-ből (aktív átmenetifém-vegyület 29 mol%-a), mivel 3,14 mmol Ni×0,65 g PE/mmol Ni=2,0 g, vagy kapott 9,2 g hozam 22%-a. Ezzel szemben a TREF csak 6%-ot mutat. Ezenkívül az S–7 katalizátorban a TM–4 TM–5-höz viszonyított aránya eltérő (94% TM–4) és a Ni-ből származó polimer számított értékének a kapott értékhez viszonyított sokkal kisebb arányát eredményezi (46% a 29%-hoz viszonyítva). A P2–4 és P2–6 példákban hasonló, előre nem várható eredményt kapunk, ha a TM–4-et és TM–6-ot különböző arányokban alkalmazzuk (S–8, S–9). A polimer komponensek megfigyelt arányaiban is nagy eltérések láthatók, ha az etilén/hexén kopolimerizációt az etilén homopolimerizációjával hasonlítjuk össze (lásd P2–2 és P2–3, P2–4 és P2–5, P2–6 és P2–7 példát) különböző katalizátorpároknál. Az adatok azt mutatják, hogy a vegyes katalizátorokkal kapott polimer kompozíciókra nem lehet egyszerűen az egyes komponensek tulajdonságaiból következtetni.

Az M1 példában egy metallocént alacsony M_w/oligomert eredményező Ni-katalizátorral elegyítünk, a kapott polimer termék csak egy csúcsot mutat GPC-vel, M_w=121 000. Ugyanez a metallocén önmagában alkalmazva a C1 összehasonlító példában M_w=57 000 móltömegű terméket eredményez. A Ni-katalizátor jelenléte nemcsak a metallocén M_w-kapacitását növelte meglepő módon, hanem a polimerben lévő etilelágazások jelenléte arra is utal, hogy a Ni-katalizátorral képződött oligomereket a metallocén beépítette. Ez a szinergetikus hatás fokozható ha egyéb, kis móltömegű termék előállítására alkalmas késői átmenetifém-katalizátort választunk (például az E-ben legalább egy R jelentése fenil- vagy meta- és/vagy para-szubsztituált fenilcsoport).

Az M2 és M3 példák bizonyítják, hogy ez a hatás vinil- vagy vinilidénvégű makromerek esetén is fellép, amelyeket késői átmenetifém-katalizátorral állítunk elő. A C1 összehasonlító példában a tiszta metallocén TM–8-cal előállított polimerre jellemző a 0,24 hosszú szénláncú elágazás molekulánként, a g'-érték 0,96 a tiszta lineáris polietilénhez viszonyítva. Az M2 és M3 példákban ugyanezt a metallocént TM–7 Ni-katalizátorral együtt alkalmaztuk, két eltérő katalizátorarányban. A vegyes katalizátor-rendszerrel olyan blendeket kaptunk, amelyekben a hosszú szénláncú elágazások száma megnövekedett (0,65, illetve 0,72 hosszú szénláncú elágazás molekulánként) és a g'-érték csökkent (0,89, illetve 0,88 a tiszta lineáris polieti-

lénhez viszonyítva) a csak TM–8 metallocénnel előállított polimerhez viszonyítva. A több hosszú szénláncú elágazás jobb feldolgozhatóságot és reológiai tulajdonságokat biztosít az ilyen polimereknek és blendeknek.

Az M9 példa bizonyítja, hogy a vegyes katalizátorokkal kiváltott fokozott M_w-kapacitás két eltérő késői átmenetifém-katalizátor keveréséből származik (a kis móltömeg/oligomerképező TM–7 katalizátor és a nagy móltömegű terméket képező TM–11 katalizátor keveréséből) és ez a hatás a propilén polimerizációja esetén is fellép. A katalizátorkeverékkel egycsúcsú polimer termék keletkezik, amelynek M_w-értéke 504 000, míg a csak TM–11-gyel előállított polimer M_w-értéke 162 000 (a C9 összehasonlító példában meghatározva). Az M7 példában a TM–2 késői átmenetifém-katalizátort egy S–12 szokásos Ziegler–Natta-katalizátorral keverjük. A katalizátor-rendszer komponenseivel külön kapott polimerek tulajdonságait a C7 és C8 összehasonlító példában határoztuk meg. Az eleggyel két M_w-csúcsot kapunk GPC-adatok szerint, amelyek értéke 10 700 (a C7 példa 13 000 értékéhez képest), illetve 191 000 (a C8 példa 86 000 értékéhez viszonyítva). Meglepő módon az egyik katalizátorból eredő polimer M_w-értéke csökkent az elegy alkalmazása esetén, míg a másik katalizátorból eredő polimer M_w-értéke növekedett.

A találmány szerinti vegyes katalizátorokkal előállított polimer blendek előnyös tulajdonságokkal rendelkezhetnek az egyszerű polimer komponensekhez viszonyítva. Például az US 5382630 és 5382631 számú szabadalmi leírásokban azt tanítják, hogy a nagy móltömegű, nagy komonomertartalmú etilén/α-olefin kopolimerek kis móltömegű, kis komonomertartalmú etilén/α-olefin kopolimerekkel alkotott blendjei előnyösebb tulajdonságúak sok szempontból, mint azok az egyes etilén/α-olefin kopolimer komponensek, amelyek móltömege és komonomertartalma a blend átlagos értékeinek felel meg. Vegyes késői átmenetifém- és metallocén- vagy Ziegler–Natta-katalizátorok alkalmazásával a polimer láncoknak ilyen eloszlását egyetlen reaktorban előállíthatjuk. A katalizátorokat és a reakciókörülményeket úgy választhatjuk meg, hogy a metallocén- vagy Ziegler–Natta-katalizátor kevés elágazást tartalmazó, kis móltömegű láncokat képez, míg a késői átmenetifém-katalizátor elágazó láncú, nagy móltömegű polimereket termel, amelyek úgy viselkednek, mintha komonomerkoncentrációjuk magas lenne.

A fenti stratégia egyik változata szerint az átmenetifém katalizátorkomponenseket és a reakciókörülményeket úgy lehet megválasztani, hogy hasonló móltömegű, de eltérő összetételű polimer termékek blendjét kapjuk. Előnyösen a metallocén- vagy Ziegler–Natta-katalizátor alacsony komonomer-tartalmú láncokat eredményez, míg a késői átmenetifém-katalizátorral elágazó láncok állíthatók elő. Ez esetben a móltömegeloszlás keskeny lesz, de az összetétel szerinti eloszlás széles. Ilyen típusú polimer termék állítható elő az S–8 és S–9 katalizátor elegyekkel a P2–4–P2–7 példákban. Mind a négy példában a kapott polimer móltömeg szerinti eloszlása meglehetősen keskeny (2,31–4,19), míg az összetétel szerinti eloszlás nagyon széles.

A találmány másik kiviteli alakjában az US 5281679 és 5359015 számú szabadalmi leírások szerint javított olvadékfeldolgozási és -folyási jellemzők kaphatók a reaktorban előállított szélesebb móltömegeloszlású polimer blendekre olyan katalizátorelegyek alkalmazásával, amelyek széles móltömegeloszlású polimert eredményeznek. Az M2–M5 példákban ilyen típusú blendet állítunk elő. A TM–7 egy késői átmenetifém-katalizátor, amely viszonylag alacsony móltömegű terméket eredményez. Ezekben a példákban a TM–7-et egy metallocénnel vagy egy másik késői átmenetifém-katalizátorral keverjük, amely egy tőle független móltömegtartomány-kapacitással rendelkezik. A kapott móltömegoloszlás nagyon széles: 35,3, 12,2, 103 és 25,3.

Hasonló módon propilén és α-olefin anyagáramok polimerizálhatók a vegyes katalizátor-rendszerrel nagyon kívánatos polimer blendekké. Például a vegyes katalizátor-rendszert úgy választhatjuk meg, hogy egyetlen reaktorban végzett polimerizálással egy α-olefinből nagy móltömegű, sztereoszabályozott poliolefinelegyet kapjunk, például izotaktikus polipropilént (a metallocénnel vagy a Ziegler–Natta-katalizátor-komponenssel) és egy ataktikus polimert (a késői átmenetifém katalizátorkomponenssel), amely etilén/α-olefin kopolimerre emlékeztet. Az egyes katalizátorokkal kapott termék relatív mennyiségeitől függően a termék lehet termoplasztikus olefin (TPO: 6–13 mol% polimer a késői átmenetifém-katalizátorból), ütésálló kopolimer (ICP: 13–30 mol% polimer a késői átmenetifém-katalizátorból), vagy termoplasztikus elasztomer (TPE: 30–60 mol% polimer a késői átmenetifém-katalizátorból). Az M7 és M8 példában izotaktikus polipropilént állítunk elő a Toho Ziegler–Natta-katalizátorral (S–12) és a metallocénkatalizátorral (TM–8), míg a késői átmenetifém-katalizátor (TM–2) etilén/propilén kopolimerekre emlékeztető polimert produkál, 36, illetve 65 mol% ekvivalens etilénkoncentrációval.

A késői átmenetifém katalizátor-rendszert és/vagy átmenetifém metallocén katalizátor-rendszert vagy egy eltérő késői átmenetifém katalizátor-rendszert tartalmazó vegyes katalizátor-rendszerrel szélesebb móltömegeloszlású polimer termékeket állítunk elő. A találmány szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított szélesebb móltömegeloszlású polimerekben a késői átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított polimerfrakció tömeg szerinti átlagos móltömege előnyösen körülbelül 0,5–2,2-szer nagyobb, még előnyösebben körülbelül 0,5–2-szer nagyobb, legelőnyösebben körülbelül 0,5–1,75-ször nagyobb, mint az eltérő katalizátor-rendszerrel előállított polimerfrakció tömeg szerinti átlagos móltömege.

A késői átmenetifém katalizátor-rendszert és/vagy egy átmenetifém metallocén katalizátor-rendszert, vagy egy eltérő késői átmenetifém katalizátor-rendszert tartalmazó vegyes katalizátor-rendszerrel kétcsúcsú polimer termékeket állítunk elő. A találmány szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított kétcsúcsú polimerben a késői átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított polimerfrakció tömeg szerinti átlagos móltömege körülbelül 1,5–25-ször nagyobb,

még előnyösebben körülbelül 1,5–15-ször nagyobb, legelőnyösebben körülbelül 1,5–10-szer nagyobb mint az eltérő katalizátor-rendszerrel előállított polimer frakció tömeg szerinti átlagos móltömege.

Többcsúcsú móltömegeloszlással rendelkező polimereket úgy állíthatunk elő, hogy késői átmenetifém katalizátor-rendszert és vagy Ziegler–Natta-katalizátor-rendszert tartalmazó vegyes katalizátor-rendszert; vagy késői átmenetifém katalizátor-rendszert és egy vagy több eltérő katalizátor-rendszert tartalmazó vegyes katalizátor-rendszert; vagy késői átmenetifém katalizátor-rendszert és átmenetifém metallocén katalizátor-rendszert vagy egy eltérő késői átmenetifém katalizátor-rendszert tartalmazó vegyes katalizátor-rendszert alkalmazunk, és a reaktor profilját változtatjuk (például változtatjuk a hőmérsékletet, az etilénkoncentrációt, a láncátvivő szer koncentrációját és hasonlókat) vagy reaktorok sorozatát alkalmazzuk; vagy a fentiek kombinálásával.

A vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított polimerfrakciók mólaránya is változhat. A késői átmenetifém-katalizátorral előállított polimerfrakció mólaránya az eltérő katalizátor-rendszerrel előállított polimeréhez viszonyítva körülbelül 99:1–1:99, előnyösebben körülbelül 90:10–1:99, még előnyösebben körülbelül 25:75–1:99 és legelőnyösebben körülbelül 10:90–1:99. Ha betáplált monomerként propilént, és kristályos polipropilén előállítására képes második katalizátorkomponenst alkalmazunk, a késői átmenetifém katalizátor-rendszerrel előállított polimerfrakció legelőnyösebb mólarányai az eltérő katalizátor-rendszerrel előállított polimeréhez viszonyítva előnyösen körülbelül 3:97–18:82, még előnyösebben körülbelül 6:94–13:87 termoplasztikus olefinek előállítására; előnyösen körülbelül 10:90–35:65, még előnyösebben körülbelül 13:87–30:70 ütésálló kopolimerek előállítására; és előnyösen körülbelül 25:75–65:35, még előnyösebben körülbelül 30:70–60:40 termoplasztikus elasztomerek előállítására.

A találmány egyik kiviteli alakjában, amikor a polimer termék móltömegeloszlása szélesebb vagy kétcsúcsú, a polimer összetétel szerinti eloszlásszélesség-indexe keskeny lehet, az előnyös összetétel szerinti eloszlásszélesség-index körülbelül 70%–100%, előnyösebben körülbelül 80%–100%, legelőnyösebben 85% és 100% közötti, legelőnyösebb értékek a 80% felettiek.

A találmány egy másik kiviteli alakjában, ha a polimer termék móltömegeloszlása szélesebb vagy kétcsúcsú, a polimer összetétel szerinti eloszlásszélesség-indexe ortogonálisan széles lehet, ami azt jelenti, hogy a nagyobb móltömegű polimerfrakcióban az elágazások száma nagyobb, és az alacsonyabb móltömegű polimerfrakcióban az elágazások száma kevesebb lehet. Az ilyen polimerek összetétel szerinti eloszlásszélesség-indexe előnyösen körülbelül 25%–85%, előnyösebben körülbelül 40%–85%, legelőnyösebben körülbelül 50%–85%.

A találmány egy további kiviteli alakjában a vegyes katalizátor-rendszerrel előállított polimer móltömegeloszlása keskeny, és az összetétel szerinti eloszlásszélesség-indexe széles. A móltömegeloszlás előnyösen körülbelül 1,5–4,5, előnyösebben körülbelül 2,0–3,5, legelőnyösebben körülbelül 2,0–3,0. A polimer összetétel szerinti eloszlásszélesség-indexe előnyösen körülbelül 25%–85%, előnyösebben körülbelül 40%–85%, legelőnyösebben körülbelül 50%–85%.

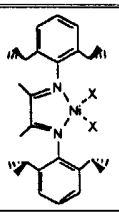
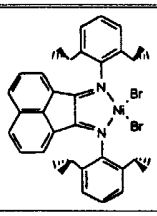
Amikor az α-olefinek előállítására késői átmenetifém katalizátor-rendszert választunk, és az eltérő katalizátorkomponens egy átmenetifém metallocén katalizátor-rendszer vagy egy Ziegler–Natta-katalizátor-rendszer, az előnyös olefin-összetétel körülbelül C_4–C_{30}, előnyösebben körülbelül C_4–C_{20}, legelőnyösebben körülbelül C_4–C_{10}. Az alkalmazott két katalizátor-rendszer arányától függően a komonomer-beépülés mennyisége körülbelül 90 mol%–1 mol%, előnyösebben körülbelül 50 mol%–1 mol%, legelőnyösebben körülbelül 30 mol%–1 mol% lehet.

Ha vinil- és vinilidénvégű makromerek előállítására késői átmenetifém katalizátor-rendszert választunk, és az eltérő katalizátorkomponens egy átmenetifém metallocén katalizátor, Ziegler–Natta-katalizátor-rendszer vagy késői átmenetifém katalizátor-rendszer, a makromer előnyös olefin-összetétele körülbelül C_{30}–C_{1000}, előnyösebben körülbelül C_{50}–C_{800}, legelőnyösebben C_{100}–C_{5000}. Az alkalmazott két katalizátor-rendszer arányától függően a makromerbeépülés mennyisége körülbelül 100 elágazás/1000 C–0,005 elágazás/1000 C, előnyösebben körülbelül 10 elágazás/1000 C–0,01 elágazás/1000 C, és legelőnyösebben körülbelül 3 elágazás/1000 C–0,01 elágazás/1000 C. Ezenkívül az előállított legelőnyösebb polimer g'-értéke 0,95 vagy kisebb, a lineáris polietilénhez viszonyítva.

A találmányt közelebbről példákkal szemléltetjük. Az alábbi példákban az 1–8. polimerizációs eljárásokat az I. táblázatban ismertetett komplexekből származó katalizátor-rendszerekkel hajtottuk végre.

I. táblázat

Átmenetifém prekurzorok szerkezete

		$(C_5Me_5)_2$– $ZrCl_2$	$(C_5H_5)_2$– $ZrCl_2$
TM–1, X=Cl TM–2, X=Br TM–3, X=Me	TM–4	TM–5	TM–6

Az alábbi példák mind a heterogén, mind a homogén polimerizációt illusztrálják a találmány szerinti katalizátor-rendszerek alkalmazásával. Ismertetjük a heterogén eljárásokban alkalmazott hordozós katalizátorok előállítását is. Példákat adunk továbbá gázfázisú polimerizációra, zagypolimerizációra és oldatpolimerizációra is.

Általános eljárás hordozós katalizátor előállítására

Aluminoxánt, például metil-almoxánt vagy módosított alumoxánt, vagy egyéb megfelelő aktivátort, például $Al(CH_3)_3$-t, $Al(CH_2CH_3)_2Cl$-t, $B(C_6F_5)_3$-t, $[C_6H_5NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$-t, $[(C_6H_5)_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$-t, $[H]^+[BF_4]^-$-t, $[H]^+[PF_6]^-$-t, $[Ag]^+[BF_4]^-$-t, $[Ag]^+[PF_6]^-$-t, vagy $[Ag]^+[B(C_6F_5)_4]^-$-t elegyítünk egy vagy több átmenetifém-komplexszel megfelelő oldószerben, így prekurzoroldatot kapunk. Egy edénybe behelyezzük a megfelelő hordozót, amely előnyösen pórusos, és keverés közben hozzáadjuk a prekurzoroldatot. Az elegy keverését végezhetjük spatula segítségével kézzel, vagy hurkos drót keverőfejjel ellátott forgó keverőberendezéssel, például egy konyhai dagasztógéppel, vagy nagy sebességgel forgó fémpengékkel, például Wehring-keverővel, vagy csavart szalagos pengés keverővel, vagy rázással, billentéssel, fluid ágyas keveréssel, lapátos vagy propelleres keverőkkel, vagy forgótengelyes keverővel, vagy egyéb megfelelő eszközzel. A prekurzorszuszpenzió vagy -oldat előállítására alkalmazott oldószer összes mennyisége vagy kevesebb, mint a hordozó pórustérfogata, mint amikor kezdődő nedvességig impregnálunk, vagy nagyobb, mint a hordozó pórustérfogata, így szuszpenzió keletkezik, vagy a kettő közötti, amikor egy oldatban finoman eloszlatott hordozóelegy keletkezik, amely sem nem folyik szabadon, sem nem szuszpenzió. Vagy az oldatot adhatjuk a hordozóhoz, vagy fordítva, a keverési eljárásnak megfelelő módon. Kívánt esetben a folyadékokat inert gázzal történő átfúvatással vagy vákuumban eltávolíthatjuk.

Hordozóra vitel

Aluminoxánt vagy megfelelő aktivátort és az átmenetifém-komplexeket toluolban összekeverve prekurzoroldatot állítunk elő. Az oldatot egy edénybe helyezzük, egyszerre hozzáadjuk a pórusos hordozót, és az elegyet kézzel, spatulával keverjük. A prekurzoroldat össztérfogata nagyobb, mint a hordozó pórustérfogata, de nem elég ahhoz, hogy gél vagy szuszpenzió keletkezzék, körülbelül 100%–200% pórustérfogat. Az oldószert vákuumban (nyomás <200 mTorr) és szobahőmérsékleten egy éjszaka, körülbelül 12–16 óra alatt eltávolítjuk.

II. táblázat

Hordozós katalizátor előállításának adatai

Példa száma	Eljárás	TM típusa	TM (mg)	MAO (g)	Toluol (g)	SiO_2 (g)	P. V. old.*
S–1.	1	TM–1	88	3,9	1,8	3,0	1,3
S–2.	1	TM–2	106	3,9	1,8	3,0	1,3
S–3.	1	TM–4	118	3,9	1,8	3,0	1,3
S–4.	1	TM–4	1200	38,1	38,9	30,0	1,7
S–5.	1	TM–4	1200	38,1	38,9	30,0	1,7
S–6.	1	TM–4/TM–5	100/150	3,9	1,8	3,0	1,3
S–7.	1	TM–4/TM–5	128/5	3,9	3,6	3,0	1,7
S–8.	1	TM–4/TM–6	125/9	3,9	3,6	3,0	1,7
S–9.	1	TM–4/TM–6	72/20	3,9	3,6	3,0	1,7
S–10.	1	TM–6	480	37,3	40,0	30,0	1,7
S–11.	1	TM–5	129	6,05	2,8	5,1	1,2

* P. V.=pórustérfog.

Az alkalmazott alumoxán 30 tömeg%-os metil-aluminoxán (MAO) volt, amelyet toluolban hoznak forgalomba (Albemarle). Szilícium-dioxidként MS948-at alkalmaztunk [1,6 cm^3/g pórustérfogat (P. V.), gyártó: Davison Chemical Co.], amelyet előzőleg 600 °C-on nitrogén alatt 3 órán keresztül hevítettünk, és a toluol levegőtől és nedvességtől mentes volt (Exxon Chemical).

1. eljárás

Folyamatos fluid ágyas gázfázisú polimerizáció

Az US 08/466547 (1995. június 6-án bejelentett) és a WO 96/00245 számú iratokban alkalmazott körülmények között folyamatos ciklusú fluidizált ágyas gázfázisú polimerizációs reaktort alkalmaztunk etilén polimerizálására, az eredményeket a 3. és 4. táblázatban foglaljuk össze. A reaktor keresztmetszetének közelítő

méretei az elosztólemez felett és a kioldófej alatt: átmérője 10,2 cm (4 in.) és hosszúsága 61 cm (24 in.). A teljes műveleti nyomás 2170 kPa (314,7 psia), a gáz összetételét a 3. táblázatban ismertetjük, a 100%-ig fennmaradó rész N_2, és a polimermintákat néhány ágyciklus után vettük. Az eljárás részletes műveleti paramétereit a III. táblázat, a termék jellemző adatait a IV. táblázat tartalmazza.

2. eljárás

Félszakaszos zagypolimerizáció

A polimerizáció körülményeit az V. táblázatban adjuk meg. A polimerizálásokat 400 ml vízmentes hexánban hajtottuk végre nitrogénnel átöblített 1 literes Zipperclave reaktorban (Autoclave Engineers), amely belső hőmérséklet-szabályzó köpennyel van ellátva. Kesztyűs manipulátorral bevittünk egy adag hordozós katalizátort (rendszerint 50–200 mg) egy rövid SS csőbe két golyósszelep közé, amelyhez 20 ml vízmentes hexánt tartalmazó kisméretű bombacső kapcsolódott. Ezt az eszközt nitrogénátfúvatás közben illesztettük a reaktorhoz. Hacsak ettől eltérően nem említjük, a kokatalizátort (0,200 ml 25 tömeg%-os, heptánnal készült trietil-alumínium), valamint a komonomert a reaktorba injektáltuk, és az elegyet a műveleti hőmérsékleten keverés közben melegítettük. A keverést leállítottuk, és a katalizátort etilén- vagy nitrogén-ellennyomással a hexánnal a reaktorba nyomattuk. A keverést azonnal újraindítottuk, miközben a reaktor elérte az oldószer gőznyomásával korrigált szabályozott műveleti nyomást.

A reakció megfelelő lejátszódása után a reaktort kiszellőztettük, tartalmát lassan 1 liter acetont tartalmazó főzőpohárba öntöttük keverés közben, és szűrtük. Alternatív módon az oldószert vákuumban eltávolíthatjuk, vagy nitrogénárammal elpárologtathatjuk. Az elválasztott polimermintákat ezután vákuumszárítóban körülbelül 50 °C-on egy éjszakán keresztül szárítottuk.

Az 1. és 2. ábra szemlélteti az V. táblázat szerinti P2–2, illetve P2–3 példákban előállított egykomponensű polimerek CD-jeleit. A P2–1–P2–7 polimerizációkban vegyes katalizátorokat alkalmaztunk. A polimerek CD-jelei világosan mutatják, hogy két megkülönböztethető polimer komponens keletkezett, a magas hőmérsékleten eluálódó komponens a metallocénnek, és az alacsony hőmérsékletcsúcsú komponens a késői átmenetifém-katalizátornak tulajdonítható, amelyet az 1. és 2. ábrán láthatunk. A komonomer mennyiségének növelésével csökkent a metallocénből származó csúcs elúciós hőmérséklete, ami megnövekedett elágazástartalomnak felel meg. Ezen túlmenően a magas hőmérsékletű csúcs területe növekedett, jelezvén a metallocén fokozott aktivitását a késői átmenetifém-komplexhez viszonyítva. A metallocén viszonylagos betáplálásának csökkentése egyenletesebb eloszlást eredményezett azonos körülmények között.

3. eljárás

Félszakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció hexánban

A polimerizáció körülményeit az V. táblázatban adjuk meg. A polimerizálásokat a 2. eljárás szerint hajtottuk végre az alábbi eltérésekkel. Nem alkalmaztunk trietil-alumíniumot. Ehelyett 10 tömeg% metil-aluminoxánt tartalmazó toluolt (Witco) vittünk be a reaktorba, amely megkötőszerként és aktivátorként is szolgált. Az átmenetifém-vegyületeket toluolos oldat formájában vittük a reaktorba, noha egyéb oldószerek, például difluor-benzol és metilén-klorid is alkalmazható.

4. eljárás

Félszakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció toluolban

Ez az eljárás azonos a 3. eljárással, azzal az eltéréssel, hogy polimerizációs oldószerként toluolt alkalmazunk. Ha késői átmenetifém-komplexként TM–2-t alkalmazunk, oldószerként 1,2-difluor-benzolt alkalmazunk a katalizátoroldat előállítására.

5. eljárás

Félszakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció Brookhart szerint

Az összehasonlító példákban alkalmazott eljárást Brookhart és munkatársai (supra) hajtjuk végre. Brookhart polimerizációs adataiból (lásd VII. és VIII. táblázatot) látható, hogy a polimer móltömege és hozama az etilénnyomástól független. Azonban a P4–1–P4–5 példákban határozott különbségeket találtunk a hozamban és móltömegben különböző nyomások alkalmazása esetén.

6. eljárás

Félszakaszos, MAO aktiválta oldat/szuszpenziós polimerizáció toluolban, polimerizáció módosítókkal

A polimerizációs példákban alkalmazott körülményeket a IX. táblázatban foglaljuk össze. Az eljárást a 3. eljárás szerint végezzük, azzal az eltéréssel, hogy a reaktorba a katalizátor beadagolása előtt bevezetjük a polimerizációmódosító, például izopropanol mikromólban megadott mennyiségeit.

A III., IV., IX. és X. táblázatban bemutatott példák szerint a találmány szerinti katalizátorral előállított polimerek móltömegét nem befolyásolja a szilánok vagy hidrogén jelenléte. Ezek ismert módon csökkentik a szokásos koordinációs polimerizációs katalizátorokkal előállított polimerek móltömegét [lásd például Marks, JACS *117,* 10747 (1995) és az ebben idézett irodalmakat]. Így az utóbbi polimer komponensek móltömegét szabályozni lehet, a késői átmenetifém polimer komponensektől függetlenül.

7. eljárás

Félszakaszos, nem koordinálódó anion (NCA) által aktivált oldat/szuszpenziós polimerizáció toluolban, polimerizációmódosítókkal

A polimerizációs példákban alkalmazott körülményeket a XI. táblázatban foglaljuk össze. Az eljárást a 6. eljárás szerint végezzük, azzal eltéréssel,

hogy egy nem koordinálódó aniont, ez esetben $[PhNMe_2H^+][B(C_6F_5)_4^-]$-ot alkalmazunk metil-alumoxán helyett a késői átmenetifém-komplex aktiválására a reaktorba történő beadagolás előtt. A reakciókat 500 ml-es autoklávban játszatjuk le, 200 ml toluolban.

Különösen ipari üzemekben végzett műveletek során hasznos, ha polimerizációs reakciót leállító reagenseket is alkalmazunk. Vizsgálataink arra utalnak, hogy a katechol-borán hatékonyan szupresszálja a polimerizációs aktivitást. A trimetoxi-szilán lényegében meggátolja a polimerizációs aktivitást (lásd a IX. táblázatot).

8. eljárás

Félszakaszos, nem koordinálódó anion (NCA) által aktivált oldat/szuszpenziós polimerizáció toluolban, polimerizációmódosítókkal és befogószerrel

A polimerizációs példákban alkalmazott körülményeket a XI. táblázatban ismertetjük. Az eljárást a 7. eljárás szerint végezzük, azzal az eltéréssel, hogy a reaktorba 10 µl 25 tömeg%-os, heptánnal készült triizobutil-alumínium-oldatot is adagolunk.

Mind a trimetoxi-szilán, mind az izopropanol jelenléte csökkenti a kapott polimerek móltömegét, ezen túlmenően az izopropanol nem csökkenti a polimerizációs aktivitást. A triizobutil-alumínium hozzáadása lényegesen növeli a polimer hozamát (lásd XI. és XII. táblázatot).

III. táblázat

Polimerizáció az 1. eljárás szerinti körülmények között

Példa száma	Katalizátor	C_2 (mol%)	H_2/C_2[1]	°C	Ágyciklus[2]	g PE/g Kat.
P1-1.	S-4	60,4	0,1	39,2	2,7	228
P1-2.	S-4	62,1	1,4	41,6	5,0	344
P1-3.	S-5	69,4	14,6	43,5	2,8	343
P1-4.	S-5	70,2	14,8	54,5	4,1	367
P1-5.	S-5	70,4	19,8	63,0	3,1	296

[1] Mol ppm H_2/mol%C_2=(etilénre ideális gázviselkedést feltételezve)

[2] A kiindulási polimerágy cseréjének száma.

[3] Termelékenység a reaktorba betáplált katalizátor és a reaktorból eltávolított polimer anyagmérlegének alapján.

IV. táblázat

1. eljárással kapott polimer termék adatai

Példa száma	Katalizátor	Sűrűség	Folyási mutatószám[1]	Olvadáspont °C	Elágazás ^{1}H-NMR[2]	M_w[3] 10^{-3}	MWD
P1-1.	S-4	0,9107	nincs folyás	117,2	18,4	564	2,77
P1-2.	S-4	0,9105	nincs folyás	nm[4]	20,4	665	2,70
P1-3.	S-5	0,9103	nincs folyás	118,86	19,6	590	2,80
P1-4.	S-5	0,9061	nincs folyás	115,9	26,5	525	2,86
P1-5.	S-5	0,9013	nincs folyás	91,0	33,6	525	2,68

[1] Nincs szignifikáns folyás szokásos ASTM folyásmutató mérés körülményei között.

[2] Metilcsoportok száma 1000 szénatomonként.

[3] Minták némi tömegcsökkenést mutattak GPC-analízis során.

[4] nm=nem mért.

V. táblázat

Szakaszos zagypolimerizációs eljárás (2. eljárás) adatai

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	$C_2^=$ (kPa)	°C	Min.	Kat. (mg)[1]	TM-A (μmol)	TM-B (μmol)	Aktivátor (μmol)	Aktivátor/ TM1 arány[2]	Aktivátor/ TMI arány[2]	Hozam (g)	PE/katalizátor arány[3] (g/g)	$C_6^=$ (ml)
PC–1.	S–11	2	413,82	75	30	50	2,13	0,00	223	104	–	9,7	194	45
PC–2.	S–10	2	413,82	75	30	200	7,88	0,00	902	115	–	13,2	66	45
PC–3.	S–4	2	413,82	75	60	200	7,64	0,00	920	120	–	5,6	28	0
PC–4.	S–5	2	413,82	75	30	200	7,83	0,00	902	115	–	5,1	26	0
P2–1.	S–6	2	413,82	75	30	100	3,24	0,81	460	142	569	9,2	92	0
P2–2.	S–7	2	413,82	75	30	200	8,07	0,54	917	114	1708	11,6	58	0
P2–3.	S–7	2	413,82	75	30	200	8,07	0,54	917	114	1708	7,4	37	45
P2–4.	S–8	2	413,82	75	30	200	8,07	1,43	916	114	641	1,9	10	45
P2–5.	S–8	2	413,82	75	30	200	8,07	1,43	916	114	641	1,9	10	45
P2–6.	S–9	2	413,82	75	30	200	4,68	3,68	924	197	251	8,8	44	0
P2–7.	S–9	2	413,82	75	30	200	4,68	3,68	924	197	251	5,3	27	45

PC-X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém; PE=polietilén; $C_2^=$ =etilén; $C_6^=$=hexén.

[1] A reaktorba adagolt hordozós katalizátor mennyisége.

[2] Hacsak másként nem említjük, az aktivátor MAO és az aktivátor/TM arány az Al/TM arány, a MAO Al analízisének alapján.

[3] Gramm polietilén/gramm hordozós katalizátor vagy gramm átmenetifém-komplex.

VI. táblázat

Szakaszos zagypolimerizáció jellemző adatai (2. eljárás)

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	$M_w \times 10^{-3}$	MWD	^{1}H–NMR[1]	^{13}C–NMR[2]	FTIR[3]	Hexén (ml)
PC–1.	S–11	2	494	5,46			0,1	45
PC–2.	S–10	2	94	2,95			14,0	45
PC–3.	S–4	2	96	2,30		88,8		0
PC–4.	S–5	2	76	1,94	80,1			0
P2–1.	S–6	2	357	2,90		1,2		0
PS–2.	S–7	2	365	2,60	29,6			0
P2–3.	S–7	2						45
P2–4.	S–8	2	243	2,31	65,8			0
P2–5.	S–8	2	199	4,19	30,0			45
P2–6.	S–9	2	226	3,03	17,3			0
P2–7.	S–9	2	123	4,11	18,5			45

[1] Metilcsoportok száma 1000 szénatomonként.

[2] Elágazások száma 1000 szénatomonként.

[3] Elágazások száma 1000 szénatomonként.

VIA táblázat

Szakaszos TREF adatok és analízis

Példa száma	Kat.	TM	Első csúcs		Második csúcs			Hozam PE (g)	Ni (μmol)	MCN (μmol)	gPE/ /μmol Ni talált	Számított			% PE Ni-ből		% TM mint Ni[7]	$C_6^=$ (ml)
			% Terület[1]	T max.[2] °C	% Terület[1]	T max.[2] °C	Alak[3]					PE Ni/ből (g)	PE MCN-ből (g)	gPE/ /μ mol MCN[5]	Számí-tott[6]	Talált TREF (%)		
PC-1.	S-11	5	0	–	99	85,4	n	9,7	0,00	2,13	4,55							45
PC-2.	S-10	6	2	0,0	98	71,0	br	13,2	0,00	7,88	1,68							45
PC-3.	S-3	4	96	0,0	0	–	–	5,6	7,65	0,00								0
PC-4.	S-4	4	–	–	–	–		5,1	7,83	0,00	0,65							0
P2-1.	S-6	4/5	6	0,0	91	92,5	m	9,2	3,14	7,84		2,0	7,2	0,91	22	6	29	0
P2-2.	S-7	4/5	29	0,0	71	96,1	m	11,6	8,24	0,54		5,4	6,2	11,5	46	29	94	0
P2-3.	S-7	4/5	26	0,0	73	92,5	n	7,4	8,24	0,54						26	94	45
P2-4.	S-8	4/6	71	0,0	27	92,5	m	10,2	8,19	1,43		5,3	4,9	3,40	52	71	85	0
P2-5.	S-8	4/6	47	0,0	53	88,9	br	1,9	8,19	1,43						47	85	45
P2-6.	S-9	4/6	15	0,0	83	92,5	m	8,8	4,68	3,68		3,0	5,8	1,56	35	15	56	0
P2-7.	S-9	4/6	9	0,0	91	74,6	br	5,3	4,68	3,68						9	56	45

MCN=metallocénvegyület.

[1] Jel alatti teljes terület%-a.

[2] A csúcshoz tartozó maximális jelintenzitás elúciós hőmérséklete.

[3] n=keskeny, br=széles, m=több maximum.

[4] MCN-ből számított PE=PE-hozam –Ni-ből számított PE.

[5] g PE/μmol MCN=MCN-ből számított g PE/bevitt katalizátorban lévő MCN μmol.

[6] %PE Ni-ből számított=Ni-ből számított g PE/(Ni-ből számított PE-MCN-ből számított PE).

[7] Katalizátor előállítási adatokból.

VII. táblázat

Szakaszos oldatpolimerizációs eljárás

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	$C_2^=$ (kPa)	°C	Min.	Katalizátor (mg)[1]	TM1 (μmol)	Aktivátor (μmol)	Aktivátor/TM 1[2] arány	Hozam (g)	PE/katalizátor arány[3] (g/g)
PC–5.	TM–4	5	101,38	0	30	–	0,83	1532	1837	2,2	3 667
PC–6.	TM–4	5	405,54	0	30	–	0,83	1532	1837	2,1	3 500
PC–7.	TM–4	5	101,38	25	30	–	0,83	1532	1837	1,8	3 000
P4–1.	TM–2	4	275,88	60	30	–	1,00	1532	1532	3	4 839
P4–2.	TM–2	4	551,76	60	30	–	1,00	1532	1532	6,6	10 645
P4–3.	TM–2	4	827,64	60	30	–	1,00	1532	1532	9,4	15 161
P4–4.	TM–2	4	1379,40	60	30	–	1,00	1532	1532	11,5	18 548
P5–5.	TM–2	4	1931,16	60	30	–	1,00	1532	1532	12,5	20 161

PC–X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém; PE = polietilén; $C_2^=$=etilén; $C_6^=$=hexén;

[1] A reaktorba adagolt hordozós katalizátor mennyisége.

[2] Hacsak másként nem említjük, az aktivátor MAO és az aktivátor/TM arány az Al/TM arány, a MAO Al analízisének alapján.

[3] Gramm polietilén/gramm hordozós katalizátor vagy gramm átmenetifém komplex.

VIII. táblázat

Szakaszos polimerizációs eljárások jellemző adatai

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	$M_w \times 10^{-3}$	MWD	^{1}H–NMR[1]	^{13}C–NMR[2]	Olvadáspont
PC–5.	TM–4	5	1600	2,4	24,0		112
PC–6.	TM–4	5	1400	2,3	5,0		122
PC–7.	TM–4	5	410	2,2	71,0		39
P4–1.	TM–2	4	397	3,3	92,7		
P4–2.	TM–2	4	353	2,3	79,7		
P4–3.	TM–2	4	543	2,5	71,4		
P4–4.	TM–2	4	553	2,6	59,6		
P5–5.	TM–2	4	557	2,7	55,1		

PC-X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém.

[1] Metilcsoportok száma 1000 szénatomonként.

[2] Elágazások száma 1000 szénatomonként.

[3] Elágazások száma 1000 szénatomonként.

IX. táblázat

Szakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció módosítószerekkel

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	Módosítószer	$C_2^=$ (kPa)	°C	Min.	TM (μmol)	Aktivátor (μmol)	Aktivátor/ /TM arány[2]	Módosító-szer (μmol)	Módosító-szer/TM arány	Hozam (g)	PE/katalizátor arány (g/g)[3]
PC–8.	TM–4	6	nincs	517,27	60	30	0,99	1532	1543	0	0	19,5	27 300
P6–1.	TM–4	6	Et_3SiH	517,27	60	30	1,11	1532	1378	9	8	21,3	26 625
P6–2.	TM–4	6	Et_3SiH	517,27	60	30	1,11	1532	1378	86	77	23,4	29 250
P6–3.	TM–4	6	Et_3SiH	517,27	60	30	1,11	1532	1378	860	773	21,1	26 375
PC–9.	TM–4	6	nincs	517,27	60	30	2,78	1532	551	0	0	17,0	8 500
P6–4.	TM–4	6	Et_3SiH	517,27	60	30	2,78	1532	551	894	322	17,4	8 700
P6–5.	TM–4	6	$(MeO)_3SiH$	517,27	60	30	2,78	1532	551	900	324	0,0	0
P6–6.	TM–4	6	$(MeO)_3SiH$	517,27	60	30	2,78	1532	551	900	324	2,7	1 350
P6–7.	TM–4	6	katechol-borán	517,27	60	30	2,78	1532	551	901	324	0,0	0
P6–8.	TM–4	6	katechol-borán	517,27	60	30	2,78	1532	551	901	324	0,0	0
P6–9.	TM–4	6	izopropanol	517,27	60	30	2,78	1532	551	90	32	18,9	9 450

PC-X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém; PE=polietilén; $C_2^=$=etilén; $C_6^=$=hexén.

[1] A reaktorba adagolt hordozós katalizátor mennyisége.

[2] Hacsak másként nem említjük, az aktivátor MAO és az aktivátor/TM arány az Al/TM arány, a MAO Al analízisének alapján.

[3] Gramm polietilén/gramm hordozós katalizátor vagy gramm átmenetifém-komplex.

X. táblázat

Szakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció jellemző adatai

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	Módosítószer	$MW \times 10^{-3}$	MWD	^1H–NMR[1]
PC–8.	TM–4	6	nincs	213	3,9	nm
P6–1.	TM–4	6	Et_3SiH	219	2,4	nm
P6–2.	TM–4	6	Et_3SiH	214	2,6	nm
P6–3.	TM–4	6	Et_3SiH	222	2,5	nm
PC–9.	TM–4	6	nincs	260	2,1	75,2
P6–4.	TM–4	6	Et_3SiH	301	2,2	74,2
P6–5.	TM–4	6	$(MeO)_3SiH$	na	na	na
P6–6.	TM–4	6	$(MeO)_3SiH$	192	2,1	38,9
P6–7.	TM–4	6	katechol-borán	na	na	na
P6–8.	TM–4	6	katechol-borán	na	na	na
P6–9.	TM–4	6	izopropanol	219	2,4	75,9

PC-X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém.

[1] Metilcsoportok száma/1000 szénatom.

XI. táblázat

Szakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció módosítószerek, NCA-val

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	Módosítószer	$C_2^=$ (kPa)	°C	Min.	TM (μmol)	Aktivátor (μmol)	Aktivátor/ /TM arány	Módosító-szer (μmol)	Módosító-szer/TM arány	Hozam (g)	PE/katali-zátor arány (g/g)[1]
P7–1.	TM–3	7	nincs	517,27	60		10,1	15,0	1,49	–	–		
P8–1.	TM–3	8	nincs	517,27	60		10,1	15,0	1,49	–	–		
P8–2.	TM–3	8	izopropanol	517,27	60		10,1	15,0	1,49	1664	165		
P7–2.	TM–3	7	nincs	517,27	60		30,4	44,9	1,48	–	–		
P7–3.	TM–3	7	izopropanol	517,27	60		30,4	44,9	1,48	–	–		

C-X=összehasonlító polimerizáció (X számú); TM=átmenetifém; PE=polietilén; $C_2^=$=etilén.

[1] Gramm polietilén/gramm hordozós katalizátor vagy gramm átmenetifém-komplex.

XII. táblázat

Szakaszos oldat/szuszpenziós polimerizáció jellemző adatai

Példa száma	Katalizátor	Eljárás	Módosítószer	$MW \times 10^{-3}$	MWD	^1H–NMR[1]
P7–1.	TM–3	7	nincs	nm	nm	nm
P8–1.	TM–3	8	nincs	nm	nm	nm
P8–2.	TM–3	8	izopropanol	nm	nm	nm
P7–2.	TM–3	7	nincs	343	2,6	nm
P7–3.	TM–3	7	izopropanol	325	2,1	nm

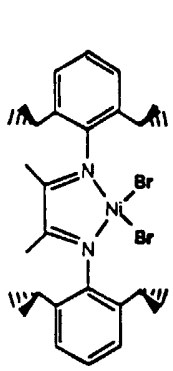
C-X=összehasonlító polimerizáció (X számú).

TM=átmenetifém.

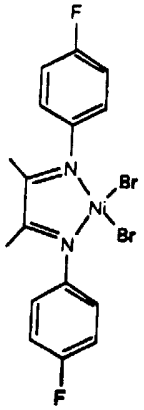
[1] Metilcsoportok száma/1000 szénatom.

Példák vegyes katalizátorra

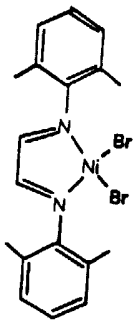
A polimerizációt 1 literes autokláv reaktorban hajtottuk végre, amely mechanikus keverővel, a hőmérséklet szabályozására külső vízköpennyel, a propilén, 1-butén és hexán közvetlen betáplálásán kívül szabályozott száraznitrogén-, etilénbetáplálással, valamint az egyéb oldószerek vagy komonomerek, átmenetifém-vegyületek és aktivátorok/kokatalizátorok bevezetésére szeptumbevezetéssel van ellátva. A reaktort alkalmazás előtt szárítjuk és gázmentesítjük. Az alkalmazott aktivátorok az alábbiak: 10 tömeg% metil-alumoxán [Albemarle (A–1)], 15 tömeg% alumínium-szeszkiklorid hexánban [Texas Alkyl, (A–2)], vagy 25 tömeg% trietil-alumínium (TEAL) heptánban [Akzo, (A–3)]. Az alkalmazott átmenetifém-vegyületek: vanádium-oxid-triklorid (TM–10), Toho 133, egy klasszikus Ziegler–Natta polipropilénkatalizátor, amelyet externális donorként ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánnal alkalmazunk (S–12); dimetil-szilil-bisz(tetrahidroindenil)cirkónium-diklorid (TM–8); dimetil-szilil(tetrametilciklopenta-dienil)(ciklododecilamido)-titán-diklorid (TM–9); és az alábbi 10. csoportba tartozó katalizátorok:



TM–2



TM–7



TM–11

A vegyes katalizátorral az eljárást általában az alábbiak szerint hajtjuk végre. 400 ml oldószeres vagy szilárd monomer, majd az aktivátor hozzáadása után a reaktort a kívánt hőmérsékleten ekvilibráljuk. Ezután hozzáadjuk az átmenetifém-vegyületeket. A hordozó nélküli metallocénvegyületeket toluolos oldatban adagoljuk. A 10. csoportba tartozó vegyületeket rendszerint metilén-kloridos oldatban adagoljuk. A hordozós katalizátorokat a reaktorba katalizátoradagoló csövön keresztül adagoljuk be, nagynyomású nitrogén és/vagy körülbelül 10 ml hexán alkalmazásával. Etilén alkalmazása esetén azt folyamatosan tápláljuk be a megadott nyomáskülönbséggel. A polimerizációs reakciót a jelzett időre korlátozzuk. A reakciót a rendszer gyors lehűtésével és kiszellőztetésével állítjuk el. Bizonyos esetekben a polimermintához izopropil-alkoholt is adunk. A polimer oldószerét nitrogénárammal elpárologtatjuk, és kívánt esetben a szárítást vákuum-szárítószekrényben 100 °C-on fejezzük be. A polimerizációs reakció adatait és a polimerek analízisét a XIII., XIV., XV. és XVI. táblázatban ismertetjük, a kiegészítő információkat a táblázat alatt közöljük. Az M1–M6 példákban és a C1–C5 példákban a polimerizációs reakciókat egyetlen monomerként etilénnel hajtjuk végre. Az M7–M9 és C6–C9 példákban a polimerizációs reakciókat egyetlen betáplált monomerként propilénnel hajtjuk végre.

M1 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek, és metallocénkatalizátort (TM–8) a nagyobb móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml toluolt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. A TM–7 kisebb mennyiségben történő alkalmazása következtében az előállított polimer móltömegeloszlása viszonylag keskeny, azonban jelen van egy kis móltömegű frakció. Csak kis mennyiségű etilelágazást találtunk (0,2 mol%) ^{13}C–NMR-rel.

M2 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek, és metallocénkatalizátort (TM–8) a nagyobb móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml toluolt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. A példa szerint előállított termék kétcsúcsú móltömegeloszlást mutat. GPC viszkozimetriával hosszú szénláncú elágazásokat mutattunk ki a nagyobb móltömegű frakcióban (0,2 elágazás/1000 szénatom vagy 0,65 elágazás/molekula mennyiségben). Az átlagos g' a lineáris polietilénre vonatkoztatva 0,89. A ^{13}C–NMR-adatokból különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokra lehet következtetni, túlnyomó többségben vannak a metilelágazások. Az összes rövid szénláncú elágazás 43,7 SCB/1000C.

M3 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek, és metallocénkatalizátort (TM–8) a nagyobb móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml toluolt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. A példa szerint előállított termék kétcsúcsú móltömegeloszlást mutat. GPC viszkozimetriával hosszú szénláncú elágazásokat mutattunk ki a nagyobb móltömegű frakcióban (0,25 elágazás/1000 szénatom vagy 0,72 elágazás/molekula mennyiségben). Az átlagos g' a lineáris polietilénre

vonatkoztatva 0,88. A ^{13}C–NMR-adatokból különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokra lehet következtetni, túlnyomó többségben vannak a metilelágazások. Az összes rövid szénláncú elágazás 39,5 SCB/1000C.

M4 példa
Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek, és metallocénkatalizátort (TM–9) a nagyobb móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. A példa szerint előállított termék kétcsúcsú móltömegeloszlást mutat. A ^{13}C–NMR-adatokból különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokra lehet következtetni. A rövid szénláncú elágazások összmennyisége 18,2 SCB/1000C.

M5 példa
Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek és 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) a nagyobb móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. A példa szerint előállított termék kétcsúcsú móltömegeloszlást mutat. A ^{13}C–NMR-adatokból különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokra lehet következtetni, túlnyomó többségben metilelágazások vannak jelen. A rövid szénláncú elágazások összmennyisége 102 SCB/1000C.

M6 példa
Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk a nagy móltömegű polimerek, és 5. csoportba tartozó katalizátort (TM–10) a szintén nagy móltömegű polimerek előállítására. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként 15 tömeg% alumíniumszeszkvinkloridot alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. Az előállított polimer móltömegeloszlása keskeny, és ^{13}C–NMR szerint nincs jele rövid szénláncú elágazásnak. A kétcsúcsú profil és az elágazások hiánya a TM–2 TM–10-hez viszonyított kisebb mennyiségének tulajdonítható.

C1 példa

Ebben a példában összehasonlító kísérletet végeztünk, csak metallocénkatalizátor (TM–8) alkalmazásával. Ezt a metallocént az M1, M2 és M3 példában alkalmaztuk, azonban az utóbbi kettőben a reakció hőmérséklete eltérő volt. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. Az előállított polimer móltömegeloszlása keskeny, és nincs jele ^{13}C–NMR szerint rövid szénláncú elágazásnak. GPC viszkozimetriával hosszú szénláncú elágazásokat találtunk, 0,05 elágazás/1000C, vagy 0,235 elágazás/molekula mennyiségben. Az átlagos g' a lineáris polietilénre vonatkoztatva 0,96.

C2 példa

Ebben az összehasonlító példában csak metallocénkatalizátort (TM–9) alkalmazunk. Ezt a metallocént az M4 példában alkalmaztuk. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként 10 tömeg% alumoxánt alkalmazunk, és 451,75 kPa nyomású etilént táplálunk be folyamatosan a reaktorba. Az előállított polimer móltömegeloszlása viszonylag keskeny, és nincs jele ^{13}C–NMR szerint rövid szénláncú elágazásnak.

C3 példa

Ebben az összehasonlító példában csak 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk. Ezt a 10. csoportba tartozó fémvegyületet korábban az M5 és M6 példában alkalmaztuk, azonban csak az M6 példában alkalmaztuk ugyanazt az aktivátort, mint ebben a példában. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként hexánban 15 tömeg% alumínium-szeszkvikloridot alkalmazunk, és az etilént 451,75 kPa nyomással folyamatosan tápláljuk be a reaktorba.

C4 példa

Ebben az összehasonlító példában csak 5. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmaztunk. Ezt az 5. csoportba tartozó fémvegyületet korábban az M6 példában alkalmaztuk. A standard polimerizációs körülmények között oldószerként 400 ml hexánt, aktivátorként hexánban 15 tömeg% alumínium-szeszkvikloridot alkalmazunk, és az etilént 451,75 kPa nyomással folyamatosan tápláljuk be a reaktorba. Az előállított polimer viszonylag keskeny móltömegeloszlással rendelkezik. A ^{13}C–NMR-adatok különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokat mutatnak, túlnyomó többségben vannak a metilelágazások. Az összes rövid szénláncú elágazás 82,7 SCB/1000C.

C5 példa

Ebben az összehasonlító példában csak 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk. Ezt a 10. csoportba tartozó vegyületet előzőleg az M1–M5 példában alkalmaztuk. Ebben a példában 100 ml-es reaktort, oldószerként 40 ml toluolt, 170 mg szilárd MAO-t (az Albemarle által előállított 30 tömeg%-os MAO-ból előállítva, amelyet előzetesen teljesen megszárítottunk) alkalmazunk, és az etilént 451,75 kPa nyomással folyamatosan tápláljuk be a reaktorba. Az izolált termék egy olajos folyadék,

amelyben ^{1}H–NMR-spektruma szerint vinil-, vinilidén-, vinilén- és triszubsztituált végcsoportok elegye van jelen.

M7 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában a 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk a nagy móltömegű, amorf, propilénbázisú polimer előállítására, és klasszikus Ziegler–Natta propilénkatalizátort alkalmazunk ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánnal, mint externális donorral (S–X) a nagy móltömegű, izotaktikus polipropilénpolimer előállítására. A polimerizálás standard körülményei között 400 ml propilént alkalmazunk mind monomerként, mind oldószerként, 25 tömeg%-os, heptánnal készült TEAL-t aktivátorként és 28 mg ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt externális donorként. Etilént nem alkalmazunk. Az előállított anyag nem tűnik teljesen homogénnek. Megjelenése szerint ez egy kristályos polimer és egy amorf polimer elegye. A polimereket fizikailag összegyúrtuk az analízis elvégzése előtt. Az előállított polimer elegy kétcsúcsú móltömegeloszlást mutat. ^{13}C–NMR-sepktroszkópiával kimutattuk, hogy a polimer 36 mol% ekvivalens mennyiségű etilént tartalmaz (etilént nem alkalmaztunk). A túlnyomó $(CH_2)_n$ szekvencia az n=1 (83%).

M8 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában a 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk a nagy móltömegű, amorf, propilénalapú polimer előállítására, és metallocénkatalizátort (TM–8) a nagy móltömegű, izotaktikus polipropilénpolimer előállítására. Standard polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, és aktivátorként 10 tömeg% MAO-t. Etilént nem alkalmazunk. Az előállított termék keskeny móltömegeloszlással rendelkezik. ^{13}C–NMR-spektroszkópia szerint a polimer 65 mol% ekvivalens mennyiségben etilént tartalmaz (etilént nem alkalmaztunk). A túlnyomó $(CH_2)_n$ szekvencia az n=1 (29%), majd n=2 (22%). A ^{13}C–NMR-adatok különféle hosszúságú rövid szénláncú elágazásokra utalnak, túlnyomó a metilelágazás. Az összes rövid szénláncú elágazás 157,5 SCB/1000C (149,1% metil, 2,5% etil, 0% propil, 2,1% butil, 1,5% pentil és 2,4% hat szénatomnál hosszabb elágazás).

M9 példa

Vegyes katalizátor

Ebben a példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–7) alkalmazunk a kis móltömegű polimerek/oligomerek előállítására, és 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–11) a közepes móltömegű, amorf, propilénalapú polimer előállítására. Szokásos polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, és 10 tömeg% MAO-t aktivátorként. Etilént nem alkalmazunk. Az így előállított termék nagyon emlékeztet arra a polimerre, amelyet a C9 összehasonlító példában a csak nagy móltömegű, amorf, propilénalapú polimer előállítására alkalmazott katalizátorral kaptunk, azonban lényegesen nagyobb a polimer móltömege.

C6 példa

Ebben az összehasonlító példában csak 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk. Ezt a 10. csoportba tartozó vegyületet alkalmaztuk az M8 példában is. A szokásos polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, és 10 tömeg% MAO-t aktivátorként. Etilént nem alkalmazunk. A kapott termék keskeny móltömegeloszlással rendelkezik. ^{13}C–NMR-spektroszkópia szerint a polimer 42 mol% ekvivalens mennyiségű etilént tartalmaz (etilént nem alkalmaztunk). A túlnyomó $(CH_2)_n$ szekvencia az n=1 (65%).

C7 példa

Ebben az összehasonlító példában csak 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–2) alkalmazunk. Ezt a 10. csoportba tartozó vegyületet alkalmaztuk az M7 példában is. A szokásos polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, és 25 tömeg% TEAL-t heptánban aktivátorként. Etilént nem alkalmazunk. A kapott termék keskeny móltömegeloszlással rendelkezik. ^{13}C–NMR-spektroszkópia szerint a polimer 59 mol% ekvivalens mennyiségű etilént tartalmaz (etilént nem alkalmaztunk). A túlnyomó $(CH_2)_n$ szekvencia az n=1 (57%).

C8 példa

Ebben az összehasonlító példában klasszikus Ziegler–Natta propilénkatalizátort alkalmazunk ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán externális donorral (S–X), nagy móltömegű izotaktikus polipropilénpolimer előállítására. Standard polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, 25 tömeg%-os TEAL-t heptánban aktivátorként, és 28 mg ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt externális donorként. Etilént nem alkalmazunk. A takticitást ^{13}C–NMR-rel 85% m diádoknál mértük. A polimer széles móltömegeloszlást mutatott, de nem olyan széleset és kétcsúcsút, mint az M7 példában.

C9 példa

Ebben az összehasonlító példában 10. csoportba tartozó katalizátort (TM–11) alkalmaztunk egymagában. Ezt a 10. csoportba tartozó vegyületet korábban az M9 példában alkalmaztuk. Standard polimerizációs körülmények között 400 ml propilént alkalmazunk monomerként és oldószerként, és 10 tömeg% MAO-t aktivátorként. Etilént nem alkalmazunk. A kapott termék keskeny móltömegeloszlást mutat. ^{13}C–NMR szerint a polimer 27 mol% etilén ekvivalens mennyiséget tartalmaz (etilént nem alkalmaztunk). A túlnyomó $(CH_2)_n$ szekvencia az n=1, és n=5 szekvenciát vagy ennél hosszabbat nem találtunk.

XIII. táblázat

Polimerizációs adatok etilén polimerizálására

Példa száma	TMC1	TMC2	TMC1 (μmol)	TMC2 (μmol)	Aktivátor	Al[a] (mmol)	Al/ /TMC1[b]	Al/ /TMC2[b]	Al/M[b]	T (C)	Idő (óra)	P (g)[c]	kgP/mol TMC·atm· ·óra[d]
M1.	TM–7	TM–8	4,1	0,6	A–1	4,5	1104	8027	971	80	0,5	33,6	3 280
M2.	TM–7	TM–8	12,2	2,8	A–1	0,5	41	178	33	30	0,5	2,0	60
M3.	TM–7	TM–8	12,2	0,3	A–1	0,5	41	1784	40	30	0,5	6,1	221
M4.	TM–7	TM–9	12,2	5,6	A–1	0,5	41	89	28	80	0,5	10,0	254
M5.	TM–7	TM–2	12,2	24,1	A–1	0,5	41	21	14	80	0,5	10,8	135
M6.	TM–2	TM–10	1,6	115,4	A–2	0,4	265	4	4	30	0,08	9,6	223
C1.	TM–8	–	0,6	0,0	A–1	4,5	8027	0	8027	80	0,17	12,6	30 509
C2.	TM–9	–	5,6	0,0	A–1	4,5	803	0	803	80	0,5	5,6	452
C3.	TM–2	–	1,6	0,0	A–2	1,7	1059	0	1059	30	0,25	1,8	1 015
C4.	TM–10	–	98,1	0,0	A–2	1,7	17	0	17	30	0,08	10,2	282
C5.	TM–7	–	16,0	0,0	A–1	2,9	181	0	181	0	0,5	–	–

[a] Alumínium az aktivátorban lévő alumíniumatomok összes moláris mennyiségére vonatkoztatva.

[b] Alumínium/átmenetifém mólarány.

[c] Gramm előállított polimer.

[d] Katalizátoraktivitás kg polimer/mol TMC·atm etilén·óra mennyiségre vonatkoztatva.

XIV. táblázat

Polimerizációs adatok propilén polimerizálására

Példa száma	TMC1	TMC2	TMC1 (μmol)	TMC2 (μmol)	Aktivátor	Al[a] (mmol)	Al/TMC1[b]	Al/TMC2[b]	Al/M[b]	T (C)	Idő (óra)	P (g)[c]	kgP/mol TMC·atm· ·óra[d]
M7.	TM–2	S–12	96,3	1,1	A–3	3,1	32	2955	32	30	1,0	3,7	38
M8.	TM–2	TM–8	109,1	2,2	A–1	7,5	69	3425	67	30	1,0	3,6	32
M9.	TM–11	TM–7	66,3	12,2	A–1	4,5	68	368	57	30	1,0	8,3	106
C6.	TM–2	–	96,3	0,0	A–1	7,5	78	0	78	25	1,0	4,0	42
C7.	TM–2	–	96,3	0,0	A–3	7,8	81	0	81	30	1,0	4,8	50
C8.	S–12	–	1,1	0,0	A–3	3,1	2943	0	2943	30	1,0	3,8	3585
C9.	TM–11	–	66,3	0,0	A–1	4,5	68	0	68	30	1,0	6,8	103

[a] Alumínium az aktivátorban lévő alumíniumatomok összes moláris mennyiségére vonatkoztatva.

[b] Alumínium/átmenetifém mólarány.

[c] Gramm előállított polimer.

[d] Katalizátoraktivitás kg polimer/mol TMC·atm etilén·óra mennyiségre vonatkoztatva.

XV. táblázat

Polimerizációs adatok propilén polimerizálására

Példa száma	MW[a]	MWD	MW[b]	MWD	MW[c]	MWD	mol%[d]	SCB/1000C[e]						
			pk1	pk1	pk2	pk2		Me	Et	Pr	Bu	C_5	C_{6+}	Összes
M1.	121	2,6	–	–	–	–	0,2	–	–	–	–	–	–	0
M2.	28	35,3	51	3,6	0,47	1,3	9,14	32,6	4,3	0	2,5	0	4,3	43,7
M3.	15	12,2	19	2,9	0,33	1,2	8,2	26,3	3,6	0,7	2,2	0	6,7	39,5
M4.	89	103	132	1,9	0,31	1,1	3,7	4,3	2,2	0	1	0	10,7	18,2
M5.	222	25,3	232	2,2	0,43	1,2	21,7	68,2	6,8	5,1	3,8	3,6	14,4	102
M6.	152	2,4	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–
C1.	57	2,8	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–
C2.	119	2,6	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–
C3.	258	1,9	–	–	–	–	18	63,8	3,2	3,5	2,4	1,8	8	82,7
C4.	164	2,5	–	–	–	–	0	0	0	0	0	0	0	0

[a] Teljes nyomú DRI-vel meghatározott tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$; MWD=MW/Mn, ahol Mn a szám szerinti átlagos móltömeget jelenti.
[b] DRI tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$ a kétcsúcsú móltömeg-eloszlású termék magasabb móltömegű csúcsára.
[c] DRI tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$ a kétcsúcsú móltömeg-eloszlású termék alacsonyabb móltömegű csúcsára.
[d] Propilén ekvivalens mol%-a a polimerben feltéve, hogy az összes elágazás metilelágazás.
[e] Rövid szénláncú elágazások/polimer lánc 1000 szénatomja ^{13}C–NMR-rel; Me=metilelágazás, Et=etilelágazás, Pr=propilelágazás, Bu=butil elágazás, C_5=pentilelágazások, C_{6+}=hat vagy hosszabb szénatomszámú elágazások; összes=összes rövid szénláncú elágazás/1000 szénatom.

XVI. táblázat

Polimerizációs adatok propilén polimerizálására

Példa száma	MW[a]	MWD	MW[b]	MWD	MW[c]	MWD	mol%[d]	e						
			pk1	pk1	pk2	pk2		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6+	L_{M6+}
M7.	95	10,6	191	1,7	10,7	2,1	36	83	4	3	3	1	6	9,8
M8.	320	1,8	–	–	–	–	65	29	22	14	10	7	19	8,7
M9.	504	1,9	–	–	–	–	na	–	–	–	–	–	–	–
C6.	236	1,8	–	–	–	–	42	65	10	4	7	5	8	8,7
C7.	13	2,6	–	–	–	–	59	57	9	6	9	3	16	9,7
C8.	86	8,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C9.	162	2,2	–	–	–	–	27	68	14	9	9	0	0	–

[a] Teljes nyomú DRI-vel meghatározott tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$, MWD=MW/Mn, ahol Mn a szám szerinti átlagos móltömeget jelenti.
[b] DRI tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$ a kétcsúcsú móltömeg-eloszlású termék magasabb móltömegű csúcsára.
[c] DRI tömeg szerinti átlagos móltömeg $\times 10^{-3}$ a kétcsúcsú móltömeg-eloszlású termék alacsonyabb móltömegű csúcsára.
[d] Etilénekvivalens mol%-a a polimerben.
[e] ^{13}C–NMR-mérések; L_{M6+} a legalább 6, vagy ennél nagyobb szénatomszámú metilénszekvenciák átlagos hosszúsága.
na – nem hozzáférhető.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Vegyes átmenetifém olefinpolimerizációs katalizátor-rendszer olefinmonomerek polimerizálására, amely legalább egy késői átmenetifém katalizátor-rendszert és késői átmenetifém katalizátor-rendszerek, átmenetifém metallocén katalizátor-rendszerek és Ziegler–Natta-katalizátor-rendszerek közül választott legalább egy eltérő katalizátor-rendszert tartalmaz, ahol a késői átmenetifém-vegyület (I) általános képletében

M jelentése 9., 10. vagy 11. csoportba tartozó fém,

L jelentése (II) általános képletű kétfogú ligandum, ahol

A jelentése a 13–15. csoportba tartozó elemet tartalmazó összekötő csoport;

E jelentése egymástól függetlenül 15. vagy 16. csoportba tartozó elem, amely az M-hez kötődik;

R jelentése egymástól függetlenül 1–30 szénatomot tartalmazó csoport, vagy kettős csoport, amely hidrokarbil-, szubsztituált hidrokarbil-, halogénkarbil-, szubsztituált halogénkarbil-, hidrokarbil-szubsztituált organometalloid, halogénkarbil-szubsztituált organometalloid-csoport;

m és n értéke egymástól függetlenül 1 vagy 2 az E vegyértékétől függően; és

p jelenti a kétfogú ligandum töltését, amely az MX_r oxidációs állapotát kiegyenlíti;

X jelentése egymástól függetlenül hidridcsoport, hidrokarbilcsoport, szubsztituált hidrokarbilcsoport, halogénkarbilcsoport, szubsztituált halogénkarbilcsoport, hidrokarbilcsoporttal szubsztituált organometalloid-csoport vagy halogénkarbilcsoporttal szubsztituált organometalloid-csoport; vagy két X egymással összekapcsolódva és a fématomhoz kötődve metallaciklusos gyűrűt alkot, amely 3–20 szénatomot tartalmaz; vagy semleges hidrokarbilcsoportot tartalmazó donor ligandum; halogénatom, alkoxid, aril-oxid, amid, foszfid vagy egyéb egyértékű anionos ligandum; vagy két X összekapcsolódva anionos kelátképző ligandumot alkot; vagy semleges, nem hidrokarbilatomot tartalmazó donor ligandum; és

r értéke 0, 1, 2 vagy 3;

az átmenetifém metallocén katalizátor-rendszer mono- vagy diszubsztituált ciklopenta-dienil-ligandumot tartalmazó, 4., 5., 6., 9. vagy 10. csoportba tartozó átmenetifém-vegyület; és

a Ziegler–Natta átmenetifém katalizátor-rendszer egy Ziegler-kokatalizátorral olefinpolimerizációhoz aktivált, 4., 5. vagy 6. csoportba tartozó átmenetifém halogenidet vagy oxihalogenidet tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben a legalább egy eltérő katalizátor-rendszer egy kétfogú ligandumszerkezettel stabilizált és olefinpolimerizációhoz aktivált 9., 10. vagy 11. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben a legalább egy eltérő katalizátor-rendszer egy átmenetifém metallocén katalizátor-rendszert tartalmaz.

4. A 3. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az átmenetifém metallocén katalizátor-rendszer egy legalább egy járulékos ciklopenta-dienil-ligandummal stabilizált, és olefinpolimerizációhoz aktivált 4. csoportba tartozó fémkomplexet tartalmaz.

5. Az 1. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben a legalább egy eltérő katalizátor-rendszer egy szokásos Ziegler–Natta átmenetifém katalizátor-rendszert tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az összes átmenetifém kokatalizátorhoz viszonyított mólaránya 1 : 1000–1 : 1.

7. Az 1. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amely egy szilárd hordozót is tartalmaz.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben a kétfogú ligandum egy négyzetes planáris geometriát stabilizál.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amely aktivátorral van aktiválva, és az összes átmenetifém aktivátorhoz viszonyított mólaránya 1 : 1000–1 : 1.

10. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amely aktivátorral van aktiválva, és az összes átmenetifém aktivátorhoz viszonyított mólaránya 1 : 200–1 : 1.

11. A 9. vagy 10. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az aktivátor egy alumoxán.

12. A 9. vagy 10. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az aktivátor egy ionizáló anionprekurzor vegyület, amely kompatibilis, nem koordinálódó aniont képes szolgáltatni.

13. A 12. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, ahol a nem koordinálódó anion tetrakisz(perfluor-fenil)-bór.

14. A 12. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az ionizáló anionprekurzor vegyület egy 13–16. csoportba tartozó fém vagy metalloid halogenidsója.

15. A 9. vagy 10. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszer, amelyben az aktivátor egy Ziegler-kokatalizátor.

16. Polimerizációs eljárás olefinesen telítetlen monomerek polimerizálására, *azzal jellemezve,* hogy etilén, 3–20 szénatomos α-olefin, 4–20 szénatomos geminálisan szubsztituált olefin, 8–20 szénatomos aromásan szubsztituált α-olefin, 4–20 szénatomos ciklikus olefin, 4–20 szénatomos nem konjugált diolefin, és 20–1000 szénatomos vinil- vagy vinilidéncsoporttal terminált makromer közül egyet vagy többet az 1–15. igénypont szerinti vegyes átmenetifém katalizátor-rendszerrel érintkeztetve polimerizálunk.

17. A 16. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy láncátvivő szer jelenlétében játszatjuk le.

18. A 17. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy láncátvivő szerként hidrogént alkalmazunk.

19. A 17. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy láncátvivő szerként szilánt alkalmazunk.

20. A 16. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetés során egy befogóvegyületet is alkalmazunk.

21. A 20. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy befogóvegyületként egy 13. csoportba tartozó organofém-vegyületet alkalmazunk.

22. A 16. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést gázfázisú polimerizációs reakciókörülmények között hajtjuk végre.

23. A 22. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést −100 és 150 °C közötti reaktor-hőmérsékleten és legfeljebb 7000 kPa nyomáson hajtjuk végre.

24. A 16. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést zagypolimerizációs reakciókörülmények között hajtjuk végre.

25. A 24. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést 0 és 120 °C közötti reaktor-hőmérsékleten, 0,76 MPa–4,8 MPa nyomáson hajtjuk végre.

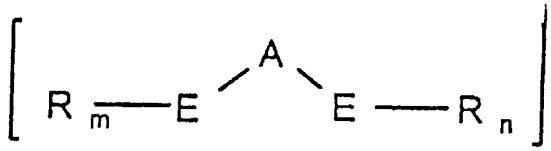
26. A 16. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést oldat, szilárd fázisú vagy szuperkritikus polimerizációs körülmények között hajtjuk végre.

27. A 26. igénypont szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az érintkeztetést −20 °C és 220 °C közötti reaktor-hőmérsékleten és 0,1333 kPa–$2,5 \cdot 10^5$ Pa nyomáson hajtjuk végre.

28. A 16–27. igénypontok bármelyike szerinti polimerizációs eljárás, *azzal jellemezve,* hogy reaktorok sorozatában hajtjuk végre.

LMX_r

(I)



(II)

$Al(R^1)_sX'_{3-s}$

(III)

$Al_2R^1{}_3X'_3$

(IV)

$(R^2\text{-Al-O})n$

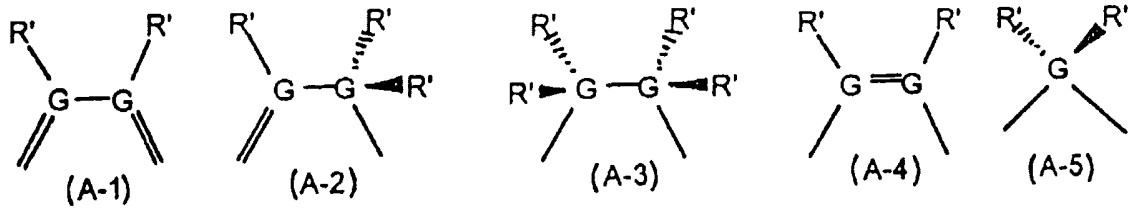
(V)

$R^2(R^2\text{-Al-O})_nAlR^2{}_2$

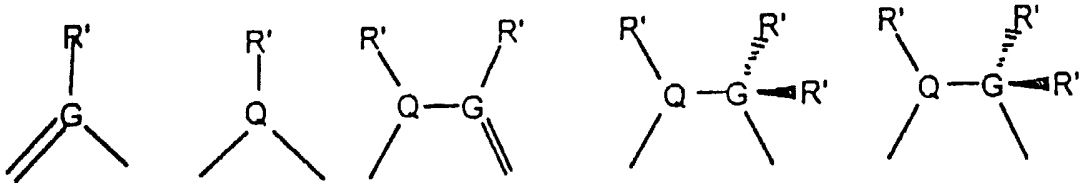
(VI)

$H_{4-x}SiR^*{}_x$

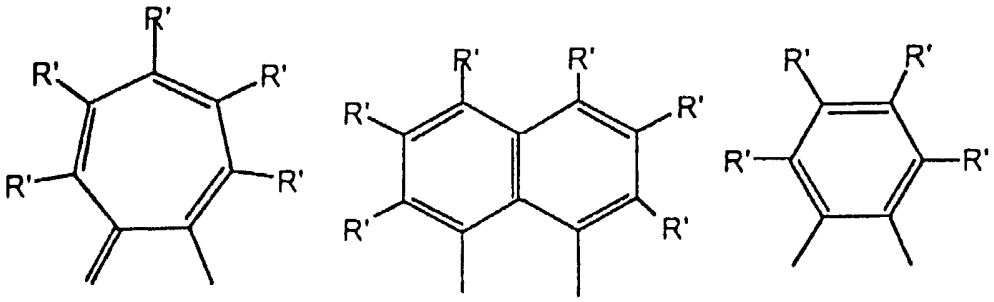
(VII)



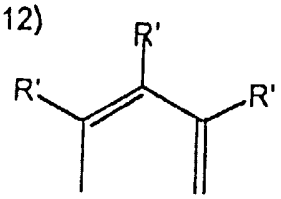
(A-1) (A-2) (A-3) (A-4) (A-5)



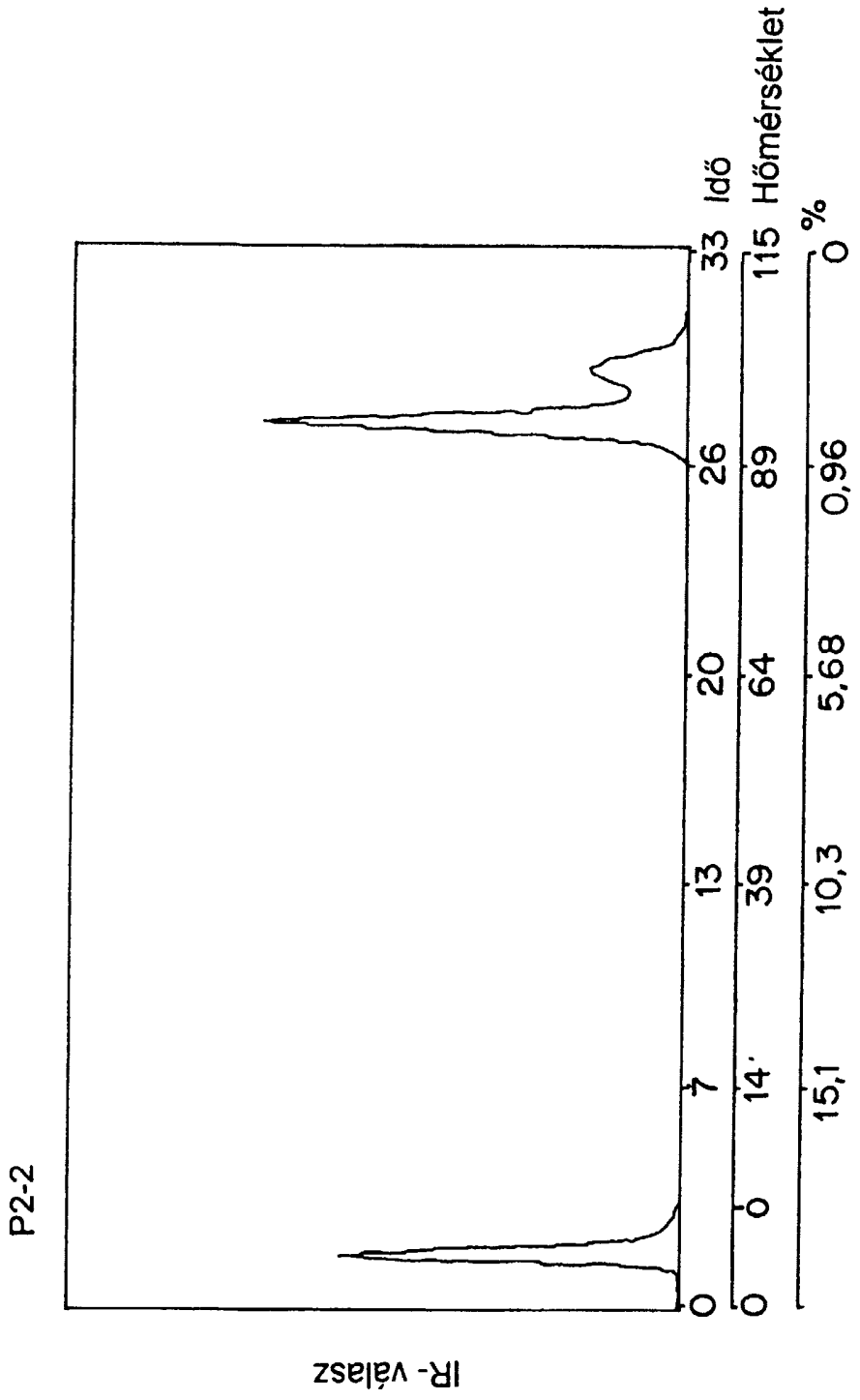
(A-6) (A-7) (A-8) (A-9) (A-10)



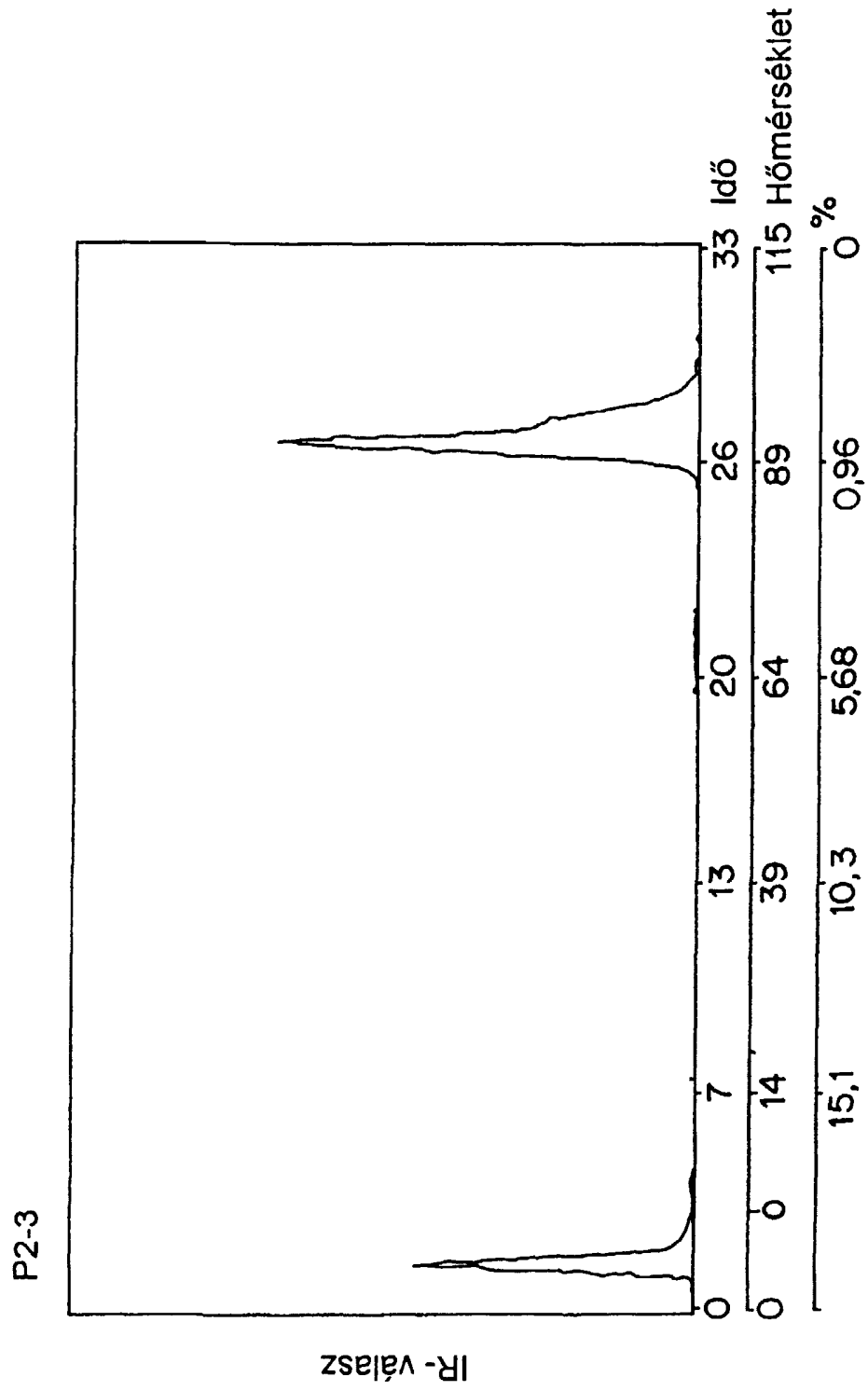
(A-11) (A-12) (A-13)



(A-14)


P2-2
IR- válasz
0
7
14
15,1
0
13
20
26
33
Idő
0
39
64
89
115
Hőmérséklet
0
10,3
5,68
0,96
0
%

1. ábra


P2-3
IR- válasz
0
7
14
15,1
0
13
26
33
Idő
0
39
89
115
Hőmérséklet
0
10,3
0,96
5,68
%
0
13
20
64

2. ábra