(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMANIA

(11) Nr. brevet: 118204 B
(51) Int.Cl.[7] C 08 F 4/76;
B 01 J 31/38; C 08 F 10/02

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotarârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **96-02042**

(22) Data de depozit: **24.10.96**

(30) Prioritate: **27.10.95 IT MI95A 002214**

(41) Data publicării cererii:
30.04.97 BOPI nr. **4/97**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.03.2003 BOPI nr. **3/2003**

(45) Data eliberării şi publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecţionare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internaţională PCT:
Nr.

(87) Publicare internaţională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0323716; US 5229478; EP 0725086

(71) Solicitant: **ENICHEM S.P.A., MILANO, IT**

(73) Titular: **ENICHEM S.P.A., MILANO, IT**

(72) Inventatori: **FUSCO ROBERTO, NOVARA, IT; LONGO LUCA, NOVARA, IT; PROTO ANTONIO, NOVARA, IT; VIGLIAROLO DIEGO, MILANO, IT; GUGLIELMETTI GIANFRANCO, BOGOGNO, IT; GILA LILIANA, NOVARA, IT**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A., BUCUREŞTI**

(54) CATALIZATOR ŞI PROCEDEU PENTRU (CO)POLIMERIZAREA *ALFA*-OLEFINELOR

(57) **Rezumat:** Invenţia se referă la un catalizator şi la un procedeu pentru (co)polimerizarea *alfa*-olefinelor. Mai precis, se referă la un sistem catalitic cu activitate mărită în (co)polimerizarea *alfa*-olefinelor, care cuprinde un catalizator de tip metalocen, capabil să polimerizeze olefinele fără aluminoxan, şi un compus polar cu coordinare slabă. Procedeul de polimerizare cu acest sistem catalitic dă posibilitatea obţinerii unei productivităţi ridicate comparativ cu procedeul analog cu catalizator de tip metalocen ca atare.

Revendicări: 17

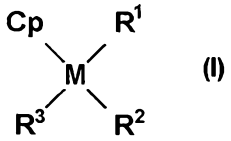
RO 118204 B

Invenția se referă la un catalizator şi la un procedeu pentru (co)polimerizarea *alfa*-olefinelor.

În particular, invenția se referă la un sistem catalitic care conține un complex metalocen al unui metal de tranziție, activ în procesele de homo- şi copolimerizare a *alfa*-olefinelor, în special, a etilenei.

Este bine cunoscut că *alfa*-olefinele pot fi polimerizate prin procedee de presiune joasă, medie şi înaltă cu catalizatori pe bază de metale de tranziție, cunoscuți ca şi catalizatori de tip Ziegler-Natta.

Un grup special de astfel de catalizatori, cu activități foarte înalte în polimerizare, este format din combinația unui derivat organic al aluminiului conținând oxigen, denumit uzual aluminoxan cu un derivat η^5 -ciclopentadienil al unui metal de tranziție, denumit uzual metalocen, care poate fi definit în forma sa cea mai generală prin următoarea formulă I :



(I)

în care: M reprezintă un metal din grupa 4 a tabelului periodic al elementelor, în starea de oxidare +4 şi este, de preferință, titan sau zirconiu, R^1 şi R^2 reprezintă fiecare independent o grupă de natură anionică, cum ar fi, de exemplu, o hidrură, o halogenură, un anion fosfonat sau sulfonat, o grupă alchil sau alcoxi, o grupă aril sau ariloxi, o grupă amidă, o grupă silil, etc. C_p reprezintă independent un ligand de tip η^5 -ciclopentadienil şi este ales dintre η^5-ciclopentadienil, η^5-indenil, η^5-fluorenil şi diferiții lor derivați substituiți; R^3 poate, independent de natura celorlalți substituienți, să reprezinte una dintre definirile ligandului C_p sau grupele R^1 sau R^2. Metalocenii "cu punte" prezintă interes deosebit în domeniu, în care două grupe C_p şi R_3, identice sau diferite, sunt legate printr-o punte covalentă care mai conține alți atomi de carbon sau heteroatomi. Pentru prepararea acestor compuşi se poate folosi tehnica descrisă, de exemplu, în publicația lui H.Sinn, W.Kaminsky în Adv. Organomet. Chem., vol.18 (1980), p.99 şi **US 4542199**.

Sistemele catalitice pe bază de metaloceni permit atingerea activităților înalte în polimerizare în prezența unui aluminoxan, în exces molar mare față de metalul M, la un raport atomic Al/M între 500 şi 5000. Acest exces mare face ca în poliolefinele obținute cu aceste sisteme să fie o cantitate relativ ridicată de aluminiu, ceea ce face neadecvată folosirea lor pentru acele utilizări în care nu este tolerabilă prezența ionilor metalici, cum ar fi, de exemplu, în acele cazuri în care sunt cerute proprietăți izolatoare sau compatibilitate cu alimentele.

În plus, aluminoxanii şi, în special, metilaluminoxanul, care este activatorul folosit în mod curent, necesită metode de sinteză complicate şi de conservare ceea ce îi face neconvenabili pentru diferite aplicații, comparativ cu sistemele catalitice tradiționale pe bază de cloruri de titan sau vanadiu şi alchili de aluminiu, care sunt mai puțin costisitoare.

S-au elaborat catalizatori de tip metalocen care sunt apți să polimerizeze olefinele fără compuşi de aluminiu şi în special aluminoxani. Aceste sisteme se bazează pe formarea speciilor catalitice de natură cationică, obținute prin contactarea unui metalocen adecvat cu acizi Lewis puternici. Diferite sisteme de acest tip sunt descrise, de exemplu, în publicațiile lui R.R.Jordan în "Advances in Organometallic Chemistry", vol.32(1990), pp.325-387 şi X.Yang ş.a. în "Journal of the American Chemical Society", vol.116(1994),p.10015, care prezintă o descriere detaliată a domeniului şi indică numeroase referințe din brevete.

Activitatea sistemelor catalitice cationice pe bază de metalocen este în general, mai scăzută, decât activitatea înaltă a sistemelor care folosesc metilaluminoxan, în ciuda folosirii pe scară largă a primelor.

O mică creştere a activităţii catalizatorilor metaloceni ai metalelor de tranziţie, în special Ti şi Zr, s-a observat în procesele de oligo- şi polimerizare a *alfa*-olefinelor efectuate în solvenţi polari. F.S. Duiachkovskii s.a., în "Journal of Polymer Science, Part.C" vol.16(1967), pp.1333-1339, descrie o creştere a constantei de oligomerizare a 1-decenei în prezenţa unui sistem catalitic obţinut prin combinarea ciclopentadienil-titan metilclorurii cu diclorură de metilaluminiu, când solventul variază de la benzen la dicloretan. Aceeaşi referinţă descrie un experiment de polimerizare a etilenei în dicloretan, în prezenţa aceluiaşi sistem catalitic, în prezenţa unui câmp electric. În fiecare caz randamentele au fost scăzute. Un proces de polimerizare a olefinelor efectuat într-un solvent, cum ar fi dicloretanul, nu este realizabil industrial datorită dificultăţilor mari de purificare a polimerului obţinut şi a costurilor ridicate ale procedeului.

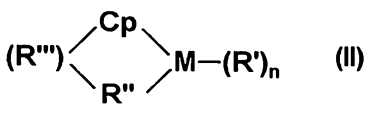
Brevetul german **DE 4426122** (Nippon Oil) prezintă folosirea unui compus organic care conţine cel puţin o legătură carbon-fluor pentru mărirea activităţii unui sistem catalitic format dintr-un metalocen al unui metal din grupa a 4-a a sistemului periodic şi metalo-aluminoxan (MAO). şi în acest caz se observă, în toate acestea, o creştere relativ mică a activităţii care se obţine în prezenţa MAO, în plus cu dezavantajele menţionate anterior.

Publicaţia **cererii de brevet european nr. 648786** se referă la un catalizator de polimerizare, care conţine un metalocen ionic şi o bază Lewis. Deşi, la temperaturi ridicate se obţin activităţi ridicate de polimerizare cu diizobutilftalat, bazele puternice prezentate în această referinţă au un efect cunoscut de otrăvire a catalizatorului de polimerizare a olefinelor, ceea ce le face neadecvate pentru procedee de polimerizare la temperaturi scăzute sau medii. Deci, nu a fost rezolvată problema catalizatorului metalocen cu activitate ridicată, care să nu folosească aluminoxani drept activatori.

Solicitantul a găsit, în mod surprinzător, că activitatea catalizatorilor metaloceni care conţin aluminoxani, este mărită în mod considerabil în prezenţa unor substanţe organice care nu conţin metal.

Catalizatorul pentru copolimerizarea *alfa*-olefinelor constituit din două componente aflate în contact şi anume: un derivat metalocen, A, al unui metal ales din grupul constituit din metale de tranziţie şi lantanide, apt să iniţieze polimerizarea olefinelor fără compuşi organici cu oxigen ai metalelor din grupele 13 sau 14 ale tabelului periodic al elementelor şi o substanţă, B, care nu conţine atomi de metal, conform invenţiei, constă în aceea că substanţa B este constitută dintr-un compus aprotic polar cu o capacitate de coordinare DN slabă, mai mică sau egală cu 10 kcal/mol şi o constantă dielectrică mai mare sau egală cu 3 şi raportul dintre molii de componentă B şi greutatea atom-gramului metalului tranziţional sau lantanidului din componenta A are o valoare cuprinsă, între 2 şi 10000, de preferinţă, între 20 şi 500.

Derivatul metalocen A conţine sau este derivat dintr-un metalocen cu structura corespunzătoare formulei generale II:



(II)

în care: M reprezintă un metal ales dintre metalele grupelor 3...5 sau din grupa lantanidelor din tabelul periodic al elementelor, C_p este un anion care conţine un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M, fiecare dintre cei nR' reprezintă independent o grupă substituentă aleasă dintre hidrură, halogenură, o grupă alchil C_1-C_8, o grupă alchilsilil C_3-C_{12}, o grupă cicloalchil C_5-C_8, o grupă aril C_6-C_{10}, o grupă alcoxil C_1-C_8, o grupă carboxil C_1-C_8, o grupă dialchilamidă C_2-C_{10} şi o grupă C_4-C_{20} alchilsililamidă, R" reprezintă o grupă substituentă de

aceeaşi natură ca şi grupele R', aleasă independent dintre acestea sau un al doilea anion care conţine un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M, R''' reprezintă o grupă bivalentă care are 1...10 atomi de carbon, eventual care conţine unul sau mai mulţi heteroatomi, de preferinţă O, N, P sau Si care formează o punte între C_p şi R'' cu o legătură covalentă, R''' fiind, de preferinţă, ales dintre radicalii alchilen, dialchilsililen, diarilsililen, alchil sau aril- amino sau fosfino, arilen, arilen-bis-alchilen, *n* este un număr întreg şi este egal cu valenţa lui M minus 2 şi *x* poate fi 0 sau 1.

În formula generală II, *x* este 1, R''' este ales dintre alchilen, dialchilsililen, diarilsililen, arilen şi arilen-bis-alchilen şI R'' este un al doilea anion care conţine un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M.

Tot în formula generală II, *x* mai poate fi 0 şi R'' este un al doilea anion care conţine un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M.

Metalul derivatului metalocen este ales din grupa formată din titan, zirconiu şi hafniu.

Derivatul metalocen este de natură ionică şi metalul M este inclus în cation şi derivatul metalocen din componenta A este în soluţie sau în suspensie într-un mediu lichid inert, de preferinţă, apolar.

Derivatul metalocen din componenta A este depus pe un suport solid inert, ales dintre oxizi anorganici inerţi, de preferinţă, ales dintre alumină, silice şi silicoaluminaţi.

Componenta B constă dintr-un compus cu o capacitate de coordinare DN mai mică sau egală cu 5,0 kcal/mol.

Componenta B constă dintr-un compus organic care conţine cel puţin un heteroatom ales dintre O, N, P sau S care are o capacitate de coordinare mai mică de 5,0 kcal/mol.

Componenta B constă dintr-un compus organic care conţine O, N, P sau S legat la cel puţin un atom de carbon fluorurat sau la un ciclu aromatic fluorurat,de preferinţă, pentafluoranisol.

Componenta B este un compus heteroatomic fluorurat.

Procedeul de (co)polimerizare a *alfa*-olefinelor, care cuprinde alimentarea *alfa*-olefinei şi a (co)monomerilor posibili într-un reactor continuu sau discontinuu şi (co) polimerizarea în suspensie a amestecului, la o temperatură între 50 şi 240°C sau în soluţie într-un mediu lichid adecvat la o temperatură de 50 şi 230°C, în prezenţa unui catalizator de polimerizare, conform invenţiei, constă în aceea că reacţia de (co)polimerizare se efectuează în prezenţa catalizatorului, definit anterior.

Reacţia de polimerizare este efectuată la o temperatură de 50...140°C.

alfa-Olefina este etilena.

Catalizatorul este format *in situ* în reactorul de polimerizare prin contactarea componentelor A şi B definite anterior.

Componenta B este alimentată în reactor în amestec cu *alfa*-olefina.

Catalizatorul îmbunătăţit pentru (co)polimerizarea *alfa*-olefinelor, prezentat în invenţie cuprinde următoarele componente în contact una cu alta :

(A) un derivat metalocen al unui metal ales din grupa formată din metale de tranziţie şi lantanide, capabile să iniţieze polimerizarea olefinelor fără compuşi organo-oxigenaţi, ai metalelor din grupele 13 sau 14 ai sistemului periodic al elementelor,

(B) o substanţă care nu conţine atomi de metal, caracterizată prin aceea că această substanţă B constă dintr-un compus polar aprotic cu capacitate de coordinare redusă.

Un al doilea obiect al prezentei invenţii se referă la un procedeu îmbunătăţit pentru (co)polimerizarea *alfa*-olefinelor, caracterizat prin aceea că, se efectuează în prezenţa catalizatorului îmbunătăţit de mai sus.

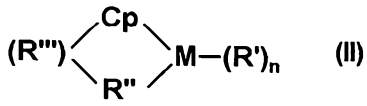
Termenul de "(co)polimerizare a *alfa*-olefinelor" folosit în această descriere şi în revendicări, se referă atât la homopolimerizare cât şi la copolimerizarea *alfa*-olefinelor una cu alta sau cu alţi compuşi cu nesaturare etilenică polimerizabili.

Derivatul metalocen (A) al prezentei invenții este un compus organo-metalic al unui metal de tranziție sau al unui lantanid, de preferință, un metal ales dintre Ti, Zr şi Hf, caracterizat prin prezența a cel puțin unei grupe η-ciclopentadienil coordinată la metal şi prin capacitatea de inițiere a polimerizării *alfa*-olefinelor fără un compus organo-oxigenat al unui metal din grupa 13 sau 14 ale sistemului periodic. Aceşti compuşi organo-oxigenați sunt derivați organometalici monomeri sau polimerici conținând cel puțin un atom de oxigen legat la un metal din grupa a 13-a sau a 14-a a sistemului periodic, cum ar fi, de exemplu, aluminoxani, în special metalaluminoxani, galoxani sau stanoxani, care sunt mult folosiți drept cocatalizatori pentru multe sisteme catalitice pe bază de metaloceni.

Elementele siliciu şi carbon, care aparțin grupei a 14-a a sistemului periodic nu sunt considerate metale pentru scopul prezentei invenții. În conformitate cu prezenta invenție termenul "metal de tranziție" se referă la metalele care au un număr atomic, între 57 şi 71.

Derivații metalocen (A) de tipul definit anterior sunt cunoscuți şi sunt descrişi pe larg în literatură. Ei constau dintr-un sistem ionic (anion-cation) în care cationul cuprinde metalocenul. Aceşti derivați metalocen (A) pot fi obținuți prin diferite metode descrise în literatură, în general prin reacția unui metalocen cu un compus capabil să extragă o grupă legată sigma de metal cu formarea unei specii cationice.

Metalocenii care sunt adecvați pentru formarea acestor derivați metalocen ionici sunt cei cu formula generală II :



(II)

în care :

M reprezintă un metal ales dintre metalele grupelor 3 la 5, sau din grupul lantanidelor, din sistemul periodic al elementelor, C_p este un anion care conține un ciclu η-ciclopentadienil coordinat la atomul de metal M.

- fiecare dintre cei *n* radicali R' reprezintă independent o grupă de substituție aleasă dintre hidrură, halogen, grupă alchil C_1-C_{12}, grupă alchilsilil C_3-C_{12}, grupă cicloalchil C_5-C_8, grupă aril C_6-C_{10}, grupă alcoxil C_1-C_8, grupă carboxil C_1-C_8, grupă dialchilamidă C_2-C_{10} şi grupă alchilsililamidă C_4-C_{20} ;

R^n reprezintă o grupă substituentă de aceiaşi natură ca şi grupele anterioare R', alese independent de acestea, sau un anion secundar conținând un ciclu η-ciclopentadienil coordinat la metalul M ;

R^m reprezintă o grupă bivalentă având de la 1 la 10 atomi de carbon, conținând eventual unul sau mai mulți heteroatomi, de preferință, O, N, P sau Si, care formează o punte, între C_p şi R" prin legătură covalentă, R'" este, de preferință, aleasă dintre alchenă, dialchilsililenă, diarilsililenă, alchil sau arilamino sau radicali fosfină, arilen, arilen-bis-alchilen etc.

N este un număr întreg şi este egal cu valența lui M cel puțin 2 ;

x poate fi 0 sau 1.

În compuşii cu formula II când *x* este 0, cele două grupe R" şi C_p nu sunt legate prin punte una de alta. Exemple nelimitative R'" sunt grupele metilen, 1,2-etilen, dimetilsililen

Metalul M în compusul cu formula II este, de preferință, ales dintre titan, zirconiu sau hafniu, în starea de oxidare +4. În acest caz *n*, în formula II este, de preferință, 2.

Conform prezentei invenții, grupele R' din formula II pot reprezenta fiecare independent o hidrură sau o halogenură, cum ar fi, clorură sau bromură, o grupă alchil C_1-C_8 , ca, de exemplu, metil, etil, butil, izopropil, izoamil, octil, benzil, o grupă alchilsilil C_3-C_{12}, cum ar fi, de exemplu, trimetilsilil, trietilsilil sau tributilsilil, o grupă cicloalchil, cum ar fi, ciclopentil

sau ciclohexil, o grupă aril C_6-C_{10}, cum ar fi, fenil sau tolil, o grupă alcoxil C_1-C_6, cum ar fi, de exemplu, metoxil, etoxil, izo- sau dec-butoxil, sau din nou o grupă dialchilamidă C_2 -C_{10} sau alchilsililamidă C_4-C_{20} , de preferință, de tipul care poate fi reprezentat prin formula generală -NR^4R^5 unde R^4 şi R^5 sunt grupe având de la 1 la 4 atomi de carbon, cum ar fi, de exemplu, grupele etil sau butil, sau în cazul alchilsililamidelor, alchilsililul având de la 3 la 6 atomi de carbon, cum ar fi, de exemplu, trimetil sau trietilsilil. Grupele R", în cazul în care *n* este 2, pot fi astfel legate una de alta printr-o legătură covalentă cu formarea unei structuri ciclice care cuprinde metalul M. Grupele $(R')_2$ de acest din urmă fel sunt, de exemplu, 1,4-tetrametilen, etilendioxid sau grupe malonat.

Grupele R' II reprezintă, de preferință, un radical ales dintre clorură, metil, benzil sau dietilamină.

Într-o formă, de preferință, deosebită grupele R' sunt la fel una față de alta.

În conformitate cu invenția de față grupa C_p în formula II este un anion conținând un ciclu η-ciclopentadienil care de preferință derivă, formal printr-o extracție de ion H+ de la o moleculă de ciclopentadienă, inden sau fluoren sau de la un derivat al compuşilor menționați anterior în care unul sau mai mulți atomi de carbon al scheletului molecular, incluşi sau neincluşi în ciclul ciclopentadienic, sunt substituiți cu grupe alchil sau sililalchil C_1-C_8 , sau grupe aril C_6-C_{10} sau ariloxi sau grupe alcoxil C_1-C_8. Această grupă C_p poate fi condensată cu unul sau mai mulțe alte cicluri aromatice, ca în cazul, de exemplu, al 4,5-benzoindenilului. Exemple tipice, dar nu limitative, de grupe C_p sunt ciclopentadienil, indenil, 4,5,6,7-tetrahidroindenil şi grupele corespunzătoare metilsubstituite.

După cum s-a definit anterior, R" în formula II, pot reprezenta fie o grupă, conform definiției anterioare, pentru R' fie, şi preferabil, o grupă conform definiției anterioare pentru C_p. În acest din urmă caz R" poate fi un anion ciclopentadienil acelaşi sau diferit de Cp.

Când x=1, grupa R" este legată la grupa C_p prin puntea R'", în care caz ea reprezintă, în mod evident, o grupă inclusă în definiția lui R' sau Cp, dar având o poziție substituită de legătură cu puntea R'".

Metalocenii cu formula II sunt, în general, cunoscuți în domeniu şi pot fi preparați prin una din metodele uzuale, adecvate cazului respectiv, descrise în manualele de sinteză a compuşilor organometalici sau în vasta literatură de brevete referitoare la utilizarea metalocenilor în polimerizarea olefinelor, care este inclusă ca referință în prezenta invenție.

După cum s-a menționat deja, derivații metalocen (A) conform invenției, pot fi obținuți prin reacții de extragere a unei grupe legate sigma de metalul M într-un compus cu formula II. Aceste reacții sunt, de preferință, efectuate într-un mediu lichid inert, de preferință, hidrocarbură şi sunt realizate prin contactarea unui compus cu formula II cu un co-catalizator (C) capabil să activeze formarea speciilor cationice.

Exemple de astfel de reacții sunt rezumate calitativ în lista de mai jos, care, însă, nu limitează sfera prezentei invenții :

i) pre-reacția unui metalocen cu formula II cu un agent de alchilare, de preferință, un trialchil de aluminiu, într-un exces molar de 5 - 50/1, urmată de reacția, într-un raport aproximativ stoechiometric, cu metalul M, cu un acid Lewis puternic, cum ar fi, de exemplu, tris (pentafluorfenil)bor sau cu un compus ionic al cărui cation este capabil să extragă una din grupele R' sau R" şi formarea unui compus neutru a cărui anion nu coordinează ;

ii) prin reacția conform i), fără pre-reacția unui agent de alchilare, când cel puțin una din grupele R' sau R" ale metalocenului cu formula II este alchil sau alchilen ;

iii) prin reacția unui metalocen cu formula (II) cu un exces molar, de preferință, 5-50/1 dintr-un trialchil de aluminiu sau o halogenură de alchilaluminiu care se defineşte prin formula AlR_mX_{3-m}, în care R este o grupă alchil C_1-C_8, lineară sau ramificată, sau un amestec al acestora, X este un halogen, de preferință, clor sau brom şi *m* este un număr, între 1 şi 3 ;

Catalizatorii metalocen activi în polimerizarea olefinelor fără aluminoxan, care sunt adecvați ca și componentă (A) a catalizatorului, conform invenției, sunt descriși, de exemplu, în publicațiile menționate mai sus referitoare la derivații metalocen cationici cât și în următoarele publicații de brevete, al căror conținut este inclus ca referință :

- Cererea de brevet european publicată cu nr. **EP-A-522581**, **495375**, **520732**, **478913**, **468651**, **427697**, **421659** și **418044** ;
- cererile internaționale publicate cu nr. **WO 92/00333** și **92/05208**;
- brevetele**US 5064802**, **2827446** și **5066739**.

Exemple nelimitative de derivați metalocen (A) care pot fi folosiți pentru formarea catalizatorului, conform prezentei invenții, sunt prezentate în tabelul 1, cu referire la precursorii din care sunt obținuți. Prin urmare, fiecare compus metalocen din coloana stângă poate fi combinat cu fiecare compus ionizat din coloana dreaptă.

Tabelul 1

Metalocen	Co-catalizatorul (C)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\ TiCl_2$	
$(\eta^5\text{-TNInd})_2ZrCl_2$	$AlEtCl_2$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$	$AlR^6{}_3 + B(C_6H_5)_3$
$[1,2\text{-an}(\eta^5\text{-Ind})_2]ZrCl_2$	$AlR^6{}_3 + [Ph_3C]^+ .[B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{ -Ind})Zr(NMe_2)_3$	$AlR^6{}_3 +[Bu^n{}_3NH]^+ . [B(C_6H_5)_4]^-$
$Ph_2Si(\eta^5\text{ -Ind})_2\ ZrCl_2$	$AlR^6{}_3 + [PhNMe_2H]^+ . [B(C_6R_5)_4]^-$
$Me_2Si(\eta^5\text{ -Ind})_2HfCl_2$	$AlR^6{}_3 + [Li]^+ . [B(C_6F_5)_4]^-$
$Pri\ (\eta^5\text{ -}C_5H_5)(\eta^5\text{ -Flu})ZrCl_2$	$AlR^6{}_3 + Li^+ .[Al(C_6F_5)_4]^-$
$Me_2Si\ (\eta^5\text{ -}C_5Me_4)(NBu^t)\ TiCl_2$	$AlR^6{}_3 +[PhNMeH]^+ . [B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{ -}C_5H_5)_2ZrCl(NMe_2)$	
$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2ZrMe_2$	$[Ph_3C]^+.[B(C_6H_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiClMe$	$[Bu^n{}_3NH]^+ .[B(C_6F_5)_4]^-$
$1,2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2\ ZrMe_2$	$[PhNMe_2H]^+ .[B(C_6F_5)_4]^-$
$1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2TiMe_2$	$B(C_6F_5)_3$

Abrevieri : Me= metil, Et=etil, Bu^t =*terț*-butil, Bu^i = izo-butil,

Bz= benzil, Pr^i =2,2-izopropiliden, Me_2Si=dimetilsililen, Ind=indenil, THInd =4,5,6,7-te-tetrahidroindenil, Flu = fluorenil, 1,2-en = 1,2-etiliden,

Ph_2Si =difenilsililen, R^6 =(metil, etil sau izobutil).

Incluși în sfera de protecție a prezentei invenții sunt acei compuși (A) formați din sau obținuți pornind de la un metalocen care aparține oricărei dintre grupele descrise anterior, care este depus pe un suport inert anorganic sau organic polimeric, de preferință, ales dintre oxizi anorganici inerți, mai preferat dintre alumină, silice și silicoaluminați. Acești complecși depuși pe suport pot fi obținuți prin impregnarea purtătorului cu o soluție într-un solvent inert a complexului metalic, sau pot fi preparați prin metode care cuprind formarea legăturilor chimice relativ stabile între complex și purtător. Derivații metalocen ionici depuși pe suport și activi în polimerizarea olefinelor fără aluminoxani sau alți compuși organici cu oxigen ai metalelor netranziționale, cât și metodele din brevetul european **EP-A522581** și din publicația internațională **WO 91/09882**.

Componenta (B) a catalizatorului, conform invenției, este un compus polar aprotic cu putere de coordinare slabă. Aceşti compuşi sunt caracterizați printr-o polaritate înaltă a moleculei şi prin urmare cu o constantă dielectrică înaltă, de preferință, egală sau mai mare de 3,0, mai preferat egală sau mai mare de 4,0. Ei trebuie să aibă, de asemenea, o capacitate de coordinare scăzută.

În conformitate cu prezenta invenție, capacitatea de coordinare a unui compus chimic se defineşte ca în publicația lui V.Guttmann "Coordination Chemistry Review ", vol.18 (1976), pp.229-231, al cărei conținut este inclus ca referință. În special, capacitatea de coordinare a unui compus B (denumită şi "capacitate de donare ",DN) se defineşte prin ecuația :

$$DN_B = -H_{BSbCl5}$$

în care: H_{BSbCl5} este entalpia molară în kcal,măsurată prin interacția lui cu B cu $SbCl_5$ într-o soluție diluată de dicloretan.

Un compus adecvat pentru a fi utilizat drept componentă (B), conform prezentei invenții, trebuie să aibă, de preferință, o capacitate de coordinare DN egală sau mai mică de 10 kcal/mol, mai preferat egală sau mai mică de 5,0 kcal/mol.

Pentru scopul prezentei invenții este preferabil ca interacțiunea dintre (A şi B) să conducă numai la interacțiuni fizice sau chimice reversibile.

Componenta (B) a catalizatorului conform invenției este formată, de preferință, dintr-un compus polar cu capacitate de coordinare slabă sau un amestec de compuşi, care conțin atomi de carbon şi/sau siliciu şi unul sau mai mulți heteroatomi sau heterogrupe cum ar fi, de exemplu, halogeni, de preferință clor sau fluor, atomi de O,N,P sau S cu coordinare slabă, de exemplu, compuşi săraci din punct de vedere electronic, cum ar fi, pentafluoranisol sau eterii împiedicați steric, carbonații sau aminele cum ar fi 2,6-*di-t*-butilanilina, 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofuran sau 2,5-di-t-butilfuran.

Componenta (B), conform prezentei invenții, constă, de preferință, dintr-un compus monomeric având de la 1 la 30 atomi de carbon, sau un amestec de astfel de compuşi, deşi nici compuşii polimerici având mai mult de 30 atomi de carbon nu sunt excluşi din sfera de protecție a prezentei invenții.

Componente (B) preferate sunt compuşii organici conținând cel puțin un heteroatom ales dintre O, N, P sau S care au o capacitate de coordinare DN mai mică de 5 kcal/mol. Componente (B) preferate în mod special sunt compuşii organici conținând atomi de O,N,P sau S legați la cel puțin un atom de carbon fluorurat sau la un ciclu aromat fluorurat.Preferați sunt şi compuşii heteroaromatici fluorurați.

Exemple tipice, dar nu limitative, de compuşi care pot fi folosiți drept componentă (B) în prezenta invenție sunt următoarele :

- eteri halogenați cum ar fi, 3-perfluorhexil-1,2-epoxipropan, 3-(2,2,3,3-tetrafluorpropoxi)-1,2-1,2-epoxipropan, 2-trifluormetil-tetrahidrofuran,2-triclormetil-tetrahidrofuran, 1,1,2,2-tetrafluormetileter, 1,1,2-trifluor-2-cloretil-2,2,2-trifluoretileter, 2,2,2-trifluoretileter, 2,2,2-trifluoretiltrietileter, 2,5-difluortetrahidrofuran, 2,2,2-trifluoretiltrimetilsilileter, 2,2,2-trifluoretiltrifenilsilileter, 2-metoxi-1,1,1-trifluorpropan, 2,2,2-trifluoretoxiciclohexan, pentafluoranisol, 2-trifluormetiltetrahidropiran ;

- amine slabe halogenate cum ar fi, pentafluorpiridina, perfluor-N-metilmorfolina, N-trifluormetilpirol ;

- amine împiedicate steric sau stabilizate electronic sau eteri împiedicați steric sau stabilizați electornic cum ar fi, 2,6-di-t-butil-piridină, 1,3-dimetoxibenzen, 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofuran, 2,5-di-t-butiltetrahidrofuran.

Molii de componentă (B) în catalizatorul, conform invenției, sunt în exces față de greutatea atom-gramului de metal de tranziție sau lantanid al derivatului metalocen. Raportul între molii de (B) şi molii de metalocen este, de preferință, între 2 şi 10000, mai preferat, între 20 şi 500.

Catalizatorul, conform invenției, poate fi preparat prin simpla contactare a componentelor (A şi B), în proporțiile dorite. Temperatura nu este critică şi este în limitele în care componentele au stabilitate suficientă. Contactarea are loc, de preferință, la temperaturi între temperatura camerei şi temperatura de polimerizare.

Contactarea între (A şi B) se efectuează de preferință într-un mediu lichid inert în care este solubilă cel puțin componenta (B). Acest mediu lichid poate fi acelaşi cu solventul de polimerizare, dacă se foloseşte, sau monomerul care urmează a fi polimerizat. Medii lichide preferate sunt solvenții hidrocarbonați în mod uzual în polimerizarea olefinelor cum ar fi, de exemplu, hexan, heptan, toluen, etc.

Componentele (A şi B) sunt, de preferință, contactate una cu alta la începutul polimerizării, un timp cel puțin egal cu perioada minimă necesară realizării activării dorite a componentei (A). Această perioadă este în mod normal între 20 s şi 15 min, în funcție de natura celor două componente. Contactarea între cele două componente (A şi B) poate, în mod evident, să fie prelungită față de valoarea de mai sus fără nici un inconvenient şi, de aceea, catalizatorul, conform invenției, poate fi transportat sau stocat până la momentul utilizării fără dezavantaje deosebite, cu condiția respectării normelor şi măsurilor impuse de conservarea satisfăcătoare a componentei (A) ca atare.

Pe lângă componentele (A şi B), catalizatorul invenției mai poate conține, dacă este necesar sau dacă se doreşte, orice alte componente cunoscute şi care sunt considerate a fi adecvate într-un proces de polimerizare a alfa-olefinelor în care componenta (A) ca atare este folosită drept catalizator.

Catalizatorii, conform invenției, pot fi folosiți în (co)polimerizarea olefinelor la polimeri lineari cu diferite caracteristici, în funcție de olefina(ele) care este (sunt)(co)polimerizate şi de condițiile procesului. *alfa*-Olefinele care pot fi polimerizate cu catalizatorii ,conform invenției, conțin, de preferință, de la 2 la 20 atomi de carbon şi pot să conțină şi heteroatomi. Catalizatorul, conform invenției, poate fi, de preferință, utilizat în homo- şi co-polimerizarea 1-alchenelor cum ar fi etilena, propilena, 1-butena, 4-metil-pentena, 1-octena, 1-decena, stiren, etc., pentru a se obține polimeri cristalini sau amorfi cu masă moleculară înaltă sau joasă, polimerizarea fiind efectuată în condiții adecvate cunoscute specialiştilor în domeniu.

Catalizatorii ,conform invenției, pot fi folosiți cu rezultate excelente în polimerizarea etilenei pentru a da polietilenă lineară şi în copolimerizarea etilenei cu propilenă sau cu *alfa*-olefine superioare pentru a se obține copolimeri cu diferite caracteristici în funcție de condițiile de polimerizare şi de cantitatea şi structura *alfa*-olefinei folosite drept comonomer. Catalizatorul, conform invenției, poate fi folosit în mod convenabil pentru terpolimerizarea etilenei, propilenei şi a unei diene pentru a obține cauciucuri vulcanizare de tip EPDM.

Când componenta (A) are o structură adecvată scopului, catalizatorii conform invenției, pot fi folosiți în mod avantajos pentru polimerizarea stereoselectivă a *alfa*-olefinelor, de preferință, conținând de la 3 la 20 atomi de carbon, pentru a obține poliolefine izo- sau sindiotactice cu stereospecificitate înaltă. Orientarea izo- sau sindio-tactică depinde în principal de structura *alfa*-olefinei care se polimerizează. De exemplu, se obțin polimeri izotactici ai propilenei (polipropilena izotactică) şi 1-butenei (poli-1-butenă izotactică) şi polimeri sindiotactici ai stirenului şi ai omologilor substituiți ai acestuia.

Catalizatorii, conform invenției, pot fi folosiți cu rezultate excelente practic, în toate procesele de polimerizare a *alfa*-olefinelor cunoscute, în special, în procesele de polimerizare în suspensie, la presiune joasă, medie sau înaltă şi la temperaturi între 50 şi 240°C, sau în procedee în soluție într-un diluant inert, la presiuni normale cuprinse între 10 şi 150 bar şi la temperaturi între 50 şi 230°C. Ca regulator de masă moleculară se foloseşte, în mod uzual, hidrogenul. De preferință, catalizatorul, conform invenției, se foloseşte în procese de polimerizare la temperaturi cuprinse între 50 şi 140°C.

În toate cazurile, catalizatorii, conform invenției, sunt caracterizați printr-o creştere remarcabilă a activității față de cei obținuți cu componenta (A) singură, fără adăugarea unui compus polar de coordinare slabă (B). Cu catalizatorii îmbunătățiți, conform invenției, se obțin creşteri în productivitate de până la 15 ori mai mari decât cu compusul (A) singur, în aceleaşi condiții. Fără a avea pretenția unei explicații teoretice, se crede că activitatea mai înaltă față de cea a componentei (A) singure se datorează, atât efectului de activare a compusului (B), cât şi a efectului de stabilizare al acestuia.

Conform unui aspect al prezentei invenții, catalizatorul îmbunătățit pentru (co)polimerizare *alfa*-olefinelor se prepară separat, conform cu una din metodele menționate anterior, după care se introduce în mediul de polimerizare. Catalizatorul se poate încărca inițial în reactorul de polimerizare după care se încarcă amestecul de reactanți care conține *alfa*-olefina şi posibilii comonomeri, sau catalizatorul se încarcă în reactorul în care deja s-a introdus amestecul de reactanți sau amestecul de reactanți se poate alimenta concomitent cu catalizatorul într-un reactor continuu.

Conform unei alte realizări a prezentei invenții, catalizatorul se formează in situ în reactorul de polimerizare, de exemplu prin încărcarea componentelor (A şi B) separat una de alta, în proporții adecvate, eventual, în prezența unui solvent inert.

Conform prezentei invenții, componenta (B) poate fi alimentată în reactor în amestec cu fluxul conținând monomer, componenta (A) fiind alimentată separat.

Se dau, în continuare ,17 exemple de realizare a invenției care au scopul de a ilustra şi nu de a limita prezenta invenție.

Exemplul 1. Se prepară o soluție de catalizator conform invenției în modul următor :

0,46 ml soluție 1,8M de diclorură de etilaluminiu în toluen ($AlEtCl_2$, 0,8 mmol, produs comercial ALDRICH) se adaugă la o soluție obținută prin dizolvarea a 25,8 mg diclorură de bis (η^5-ciclopentadienil)titan (produs comercial ALDRICH, 0,1 mmol), purificată prin sublimare, în 15 ml toluen anhidru şi amestecul se lasă cu agitare, timp de 10 min, la temperatura camerei. Se obține o soluție care inițial are culoare portocalie apoi se închide până la culoare brun (componenta A).

Se adaugă 0,6 ml pentafluoranisol (PFA, produs comercial ALDRICH, 25 mmol, component B), distilat în prealabil pe hidrură de calciu şi amestecul se lasă încă 10 min. cu agitare, la temperatura camerei; se obține o soluție verde-oliv a catalizatorului dorit (rapoarte molare Al/Ti/PFA = 8/1/40), care se menține sub atmosferă inertă.

Se încarcă 100 ml toluen într-o fiolă de 250 ml cu ştuț, în atmosferă de azot, dezaerată prin vacuum/azot repetat de trei ori. Se înlocuieşte apoi azotul cu etilenă (puritate 99,93%), făcând trei purjări cu etilenă după care se menține o presiune de etilenă de 101 kPa(1 at).

4,9 ml (0,0032 mmoli Ti) din soluția de catalizator preparată mai sus se încarcă în fiolă. Reacția de polimerizare este inițiată practic imediat. Polimerizarea se efectuează timp de 10 min, alimentând continuu etilenă pentru menținerea constantă a presiunii la 101 kPa. Polimerul se recuperează prin precipitare în metanol acidulat după care se spală cu acetonă. După uscare, în curent de aer la temperatura camerei, timp de 24 h, se obțin 0,44 g polietilenă cu activitate catalitică de 86 $g_{PE}/(mmoli_{Zr}.100$ kPa etilenă $^h)$.

Exemplul 2 (de comparație). În mod analog exemplului 1 de mai sus, se prepară o soluție de catalizator cunoscut din stadiul tehnicii, dar fără adăugare de PFA. Se folosesc 23,9 mg bis (η^5 -ciclopentadienil)titan diclorură, 15 ml toluen şi 0,42 ml soluție toluenică de $AlEtCl_2$ (rapoarte molare Al/Ti/PFA=8/1/250). S-a efectuat un test de polimerizare a etilenei folosind acest catalizator (5,3 ml soluție, 0,032 mmol Ti), lucrând ca în exemplul 1 de mai sus. În final s-au obținut 0,038 g polietilenă cu o activitate catalitică de 7 $g_{PE}(mmoli_{Zr}$ .100 $kPa_{(etilenă)}.h)$.

Exemplul 3. Se prepară o soluție de catalizator, conform invenției, în modul următor :

6,72 ml soluție 10% vol. de trietil aluminiu în toluen ($AlEt_3$, 0,516 mmol, produs comercial ALDRICH) se adaugă la o suspensie de 21,6 mg diclorură de etilen-bis-(η^5-indenil)zirconiu (produs comercial WITCO, 0,052 mmol) în 20 ml toluen anhidru, se obține o suspensie galbenă care ulterior s-a deschis la culoare.

La aceeaşi suspensie se adaugă 8,6 ml soluție toluenică conținând 26,4 mg tris-(pentafluorfenil)bor (0,052 mmol) şi imediat se obține o soluție limpede de culoare verde (componenta A).

La soluția verde se adaugă 1,75 ml PFA (12,5 mmol, componenta B), distilată în prealabil pe hidrură de calciu, şi amestecul se lasă cu agitare încă 10 min, la temperatura camerei. Se obține catalizatorul dorit sub forma unei soluții de culoare roz (rapoarte molare Al/Zr/PFA =10/1/240), care este menținut sub atmosferă inertă.

O autoclavă BUCHI cu un reactor de sticlă de 1 l, echipată cu un agitator elice, termocuplu şi manta, se menține în prealabil timp de 2 h sub vid după care se umple cu azot. Operația de vacuum/azot se repetă de două ori. Se introduc 500 ml toluen anhidru (distilat pe sodiu metalic) şi apoi se introduce etilenă până la o presiune de 202 kPa (2 at). Se aduce temperatura la 70°C. Se depresurizează autoclava şi se încarcă 15,1 ml soluție de catalizator de mai sus, sub curent de etilenă (0,024 mmol Zr). Se aduce din nou presiunea la 202 kPa şi reacția de polimerizare porneşte imediat şi se continuă timp de 10 min. Menținând autoclava la 70°C cu agitare şi cu alimentare continuă de etilenă pentru a menține constantă presiunea la valoarea prestabilită inițial. La sfârşitul reacției, se recuperează polimerul prin precipitare cu metanol acidulat şi se spală cu acetonă.

După uscare la temperatura camerei în curent de aer, s-au obținut 6,7 g polietilenă cu activitate catalitică de 838 $g_{PE}/(mmoli_{Zr} .100kPa_{etilenă}.h)$.

Exemplul 4 (de comparație). S-au repetat procedurile de preparare a catalizatorului şi de polimerizare ca în exemplul 3 cu diferența că la soluția componentei (A) nu s-a adăugat PFA.

La sfârşitul polimerizării şi după uscare s-au obținut 1,0 g polietilenă, cu o activitate catalitică de 125 $g_{PE}/(mmoli_{Zr}.100\ kPa_{etilenă}.h)$.

Exemplele 5 - 12. S-au preparat opt catalizatori şi s-au testat într-un proces de polimerizare conform procedeului descris în exemplul 3, cu singura diferență că s-a adăugat un component (B) diferit de PFA la soluția componentei (A), conform compuşilor şi cantităților prezentate pentru fiecare exemplu de la 5 la 9 în tabelul 2.

La sfârşitul fiecărui test de polimerizare, polimerul s-a recuperat şi s-a tratat exact ca în exemplul 3. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Polimerizarea etilenei

Exemplu	Componenta (B)	Cantitatea de (B) (mmol)	Randament (g)	Activitate $g_{PE}/(mmoli_{Zr}.100kPa_{et.}.h)$
3	1,2,3,4,5-pentafluoranisol(PFA)	125	67	838
4[x]	Lipsă	0	10	125
5	trifluormetilfenileter	125	13	158
6	2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofuran	125	17	207
7	1,3-dimetoxibenzen	125	20	244
8	4-fluoranisol	260	30	366
9	Pentafluorpiridină	125	38	463
10*	Diizobutilftalat	125	0	0
11*	Diizobutilftalat	26	0	0
12*	Tetrahidrofuran	125	0	0

* Exemplu de comparație

Exemplul 13. O autoclavă, pregătită şi echipată ca cea descrisă anterior în exemplul 3, se umple cu 470 ml toluen anhidru (distilat pe sodiu metalic) şi 30 ml 1-hexenă anhidră. Se introduce apoi etilenă până la o presiune de 202 kPa (2 at). Se aduce temperatura la 40°C. Se depresurizează autoclava şi se încarcă 15,0 ml soluţie de catalizator preparată conform exemplului 3 (0,023 mmoli Zr), sub curent de etilenă. Se aduce din nou presiunea la 202 kPa. Reacţia porneşte imediat şi se continuă, timp de 10 min. Menţinând autoclava la 40°C, cu agitare şi alimentare continuă de etilenă pentru menţinerea presiunii la valoarea constantă stabilită iniţial. La sfârşitul reacţiei , polimerul se recuperează prin precipitare cu metanol acidulat, după care se spală cu acetonă.

După uscare la temperatura camerei în curent de aer, s-au obţinut 1,2 g copolimer etilenă-1-hexenă cu o activitate catalitică de 155 $g_{COP}/(mmol_{PE}.\ 100\ kPa_{etilenă}.h)$. Copolimerul are un conţinut de unităţi derivate de la 1-hexenă de 4,2 mol %, determinat prin spectroscopie RMN-^{1}H.

Exemplul 14 (de comparaţie). S-a repetat procedeul de polimerizare din exemplul 13 cu diferenţa că nu s-a adăugat PFA la soluţia componentei (A) în prepararea catalizatorului conform exemplului 3.

La sfârşitul polimerizării şi după precipitare cu metanol acidulat, au apărut urme de solid în cantitate de câteva miligrame, care după uscare nu s-a caracterizat. Astfel, catalizatorul ionic obţinut conform exemplului 3 s-a dovedit a fi inactiv în copolimerizarea etilenei în condiţiile menţionate anterior, în absenţa unui activator conform prezentei invenţii.

Exemplul 15. S-a preparat o soluţie de catalizator, conform invenţiei, în modul următor :

La o soluţie formată din 11,7 mg diclorură de etilen-bis-(η^5-ciclopentadienil)zirconiu (produs comercial FLUKA, 0,04 mmol) în 5 ml toluen anhidru s-au adăugat 0,60 ml trietil aluminiu ($AlEt_3$, 4,01 mmol) şi s-a obţinut o soluţie galben pal.

La soluţia de mai sus s-au adăugat 3,88 ml soluţie toluenică conţinând 37 mg trifenilcarboniu tetrakis-(pentafluorfenil)borat (0,04 mmoli) şi s-a obţinut o soluţie limpede de culoare roşie (componenta A).

La soluţia roşie s-au adăugat 1,36 ml PFA (9,6 mmoli, componenta B) distilat în prealabil pe hidrură de calciu şi amestecul s-a lăsat cu agitare timp de 10 min. La temperatura camerei după care s-a adus la un volum total de 50 ml cu toluen anhidru. S-a obţinut o soluţie roşie de catalizator dorit (rapoarte molare Al/Zr/B/PFA=100/1/1/240, [Zr]=0,8 mmoli/L) care se menţine sub atmosferă inertă.

Se efectuează o reacţie de polimerizare, conform procedeului din exemplul 3, cu următoarele diferenţe: 0,38 ml soluţie toluenică 10% de trietilaluminiu (0,2 mmol) se picură iniţial şi se amestecă cu 500 ml toluen în autoclavă ; apoi se încarcă, sub curent de etilenă, 0,63 ml (5.10^4 mmoli Zr) soluţia de catalizator preparat ca mai sus. Polimerizarea se efectuează timp de 30 min menţinând autoclava la 70°C sub agitare.

După uscare la temperatura camerei în curent de aer s-au obţinut 7,1 g polietilenă cu o activitate de 14210 $g_{PE}/(mmol_{Zr}\ .100\ kPa_{(etilenă)}.h)$.

Exemplul 16 (de comparaţie). S-au repetat procedurile de preparare a catalizatorului şi de polimerizare din exemplul 15 cu diferenţa că nu s-a adăugat PFA la soluţia componentei (A) în timpul preparării catalizatorului.

La sfârşitul polimerizării şi după precipitare cu metanol acidulat şi uscarea solidului recuperat s-au obţinut 3,7 g polietilenă cu o activitate catalitică de 7400 $g_{PE}/(mmol_{Zr}.100\ kPa_{(etilenă)}.h)$.

Exemplul 17 (de comparație) și 18 (de compoziție).

S-au repetat în mod exact procedurile de preparare a catalizatorului și de polimerizare cu cele descrise în exemplul 15, cu singura diferență că PFA s-a înlocuit cu 9,6 mol diizobutilftalat (2,5 ml, Al/Zr/B/BIBF= 100/1/1/240) în timpul preparării catalizatorului.

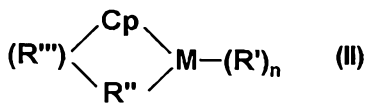
La sfârșitul polimerizării și după adăugarea metanolului acidulat, nu s-a decelat polimer prin precipitare.

Același rezultat negativ s-a obținut când s-au folosit 2,0 mmol diizobutilftalat (0,53 ml, Al/Zr/B/DIBF = 100/1/1/50).

Revendicări

1. Catalizator pentru copolimerizarea *alfa*-olefinelor constituit din două componente aflate în contact și anume: un derivat metalocen (A) al unui metal ales din grupul constituit din metale de tranziție și lantanide, apt să inițieze polimerizarea olefinelor fără compuși organici cu oxigen ai metalelor din grupele 13 sau 14 ale tabelului periodic al elementelor și o substanță (B) care nu conține atomi de metal, **caracterizat prin aceea că**, substanța (B) este constitută dintr-un compus aprotic polar cu o capacitate de coordinare DN slabă, mai mică sau egală cu 10 kcal/mol și o constantă dielectrică mai mare sau egală cu 3 și raportul dintre molii de componentă (B) și greutatea atom-gramului metalului tranzițional sau lantanidului din componenta (A) are o valoare cuprinsă între 2 și 10000, de preferință, între 20 și 500.

2. Catalizator, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, derivatul metalocen (A) conține sau este derivat dintr-un metalocen cu structura corespunzătoare formulei generale II:



(II)

în care: M reprezintă un metal ales dintre metalele grupelor 3...5 sau din grupa lantanidelor din tabelul periodic al elementelor, C_p este un anion care conține un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M, fiecare dintre cei nR' reprezintă independent o grupă substituentă aleasă dintre hidrură, halogenură, o grupă alchil C_1-C_8, o grupă alchilsilil C_3-C_{12}, o grupă cicloalchil C_5-C_8, o grupă aril C_6-C_{10}, o grupă alcoxil C_1-C_8, o grupă carboxil C_1-C_8, o grupă dialchilamidă C_2-C_{10} și o grupă C_4-C_{20} alchilsililamidă, R" reprezintă o grupă substituentă de aceeași natură ca și grupele R', aleasă independent dintre acestea sau un al doilea anion care conține un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M, R''' reprezintă o grupă bivalentă care are 1...10 atomi de carbon, eventual care conține unul sau mai mulți heteroatomi, de preferință O, N, P sau Si care formează o punte între C_p și R" cu o legătură covalentă, R''' fiind, de preferință, ales dintre radicalii alchilen, dialchilsililen, diarilsililen, alchil sau aril- amino sau fosfino, arilen, arilen-bis-alchilen, *n* este un număr întreg și este egal cu valența lui M minus 2 și *x* poate fi 0 sau 1.

3. Catalizator, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, în formula generală II, *x* este 1, R''' este ales dintre alchilen, dialchilsililen, diarilsililen, arilen și arilen-bis-alchilen șI R" este un al doilea anion care conține un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M.

4. Catalizator, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, în formula generală II, *x* este 0 și R" este un al doilea anion care conține un ciclu η_5-ciclopentadienil coordinat la metalul M.

5. Catalizator, conform revendicărilor 1...4, **caracterizat prin aceea că**, metalul derivatului metalocen este ales din grupa formată din titan, zirconiu şi hafniu.

6. Catalizator, conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că**, derivatul metalocen este de natură ionică şi metalul M este inclus în cation.

7. Catalizator ,conform revendicărilor 1...6, **caracterizat prin aceea că**, derivatul metalocen din componenta (A) este în soluție sau în suspensie într-un mediu lichid inert, de preferință, apolar.

8. Catalizator, conform revendicărilor 1...7, **caracterizat prin aceea că**, derivatul metalocen din componenta (A) este depus pe un suport solid inert, ales dintre oxizi anorganici inerți, de preferință, ales dintre alumină, silice şi silicoaluminați.

9. Catalizator, conform revendicărilor 1...8, **caracterizat prin aceea că**, componenta (B) constă dintr-un compus cu o capacitate de coordinare DN mai mică sau egală cu 5,0 kcal/mol.

10. Catalizator, conform revendicărilor 1...9, **caracterizat prin aceea că**, componenta (B) constă dintr-un compus organic care conține cel puțin un heteroatom ales dintre O, N, P sau S care are o capacitate de coordinare mai mică de 5,0 kcal/mol.

11. Catalizator, conform revendicărilor 1...10, **caracterizat prin aceea că**, componenta (B) constă dintr-un compus organic care conține O, N, P sau S legat la cel puțin un atom de carbon fluorurat sau la un ciclu aromatic fluorurat,de preferință, pentafluoranisol.

12. Catalizator, conform revendicărilor 1...11, **caracterizat prin aceea că**, componenta (B) este un compus heteroatomic fluorurat.

13. Procedeu de (co)polimerizare a *alfa*-olefinelor, care cuprinde alimentarea *alfa*-olefinei şi a (co)monomerilor posibili într-un reactor continuu sau discontinuu şi (co)polimerizarea în suspensie a amestecului la o temperatură între 50 şI 240°C sau în soluție într-un mediu lichid adecvat la o temperatură de 50 şi 230°C, în prezența unui catalizator de polimerizare, **caracterizat prin aceea că**, reacția de (co)polimerizare se efectuează în prezența catalizatorului, definit în revendicările 1...12.

14. Procedeu, conform revendicării 13, **caracterizat prin aceea că**, reacția de polimerizare este efectuată la o temperatură de 50...140°C.

15. Procedeu, conform cu oricare dintre revendicările 13 sau 14, **caracterizat prin aceea că**, *alfa*-olefina este etilena.

16. Procedeu, conform cu oricare dintre revendicările 13...15, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul este format *in situ* în reactorul de polimerizare prin contactarea componentelor (A şi B) definite în revendicarea 1.

17. Procedeu, conform revendicării 16, **caracterizat prin aceea că**, componenta (B) este alimentată în reactor în amestec cu *alfa*-olefina.

Preşedintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**
Examinator: **ing.Teodorescu Daniela**

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții şi Mărci