



H U 0 0 0 2 2 6 9 7 3 B 1

(19) **HU****MAGYAR KÖZTÁRSASÁG**
Magyar Szabadalmi Hivatal(11) Lajstromszám: **226 973**(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 01 00871**(22) A bejelentés napja: **1999. 04. 29.**(40) A közzététel napja: **2001. 12. 28.**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2010. 03. 29.**(51) Int. Cl.: **C08F 4/651** (2006.01)**C08F 4/654** (2006.01)**C08F 10/00** (2006.01)

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/EP 99/02914(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 9957160**

(30) Elsőbbségi adatok:

98201467.2 **1998. 05. 06.** **EP**

(72) Feltalálók:

Morini, Giampiero, Padova (IT);**Balbontin, Giulio, Ferrara (IT);****Vitale, Gianni, Ferrara (IT)**

(73) Jogosult:

Montell Technology Company B. V.,**Hoofddorp (NL)**

(74) Képvisező:

dr. Valyon Józsefné, DANUBIA Szabadalmi és**Védjegy Iroda Kft., Budapest**

(54)

Katalizátorkomponens olefinek polimerizálására

(57) Kivonat

A találmány tárgya katalizátorkomponens olefinek polimerizációjához, amely magnézium-, titán-, halogénatomot és legalább két elektrondonor vegyületet tartalmaz, mely elektrondonor vegyületek legalább egyikét olyan éterek közül választják meg, amelyek két vagy több étercsoportot tartalmaznak, és amelyek további jellemzője, hogy vízmentes magnézium-dikloriddal komplexeket alkotnak kisebb mint 60 mmol/100 g $MgCl_2$ mennyiségnek megfelelően, és $TiCl_4$ -dal nem lépnek szubsztitúciós reakcióba, vagy 50 mol%-nál ki-

sebb mértékben reagálnak, és legalább egy másik elektrondonor vegyületet mono- vagy polikarbonsavészterek közül választanak meg.

A találmány tárgya továbbá a fenti katalizátorkomponenst és alkil-alumínium-vegyületet tartalmazó katalizátor, és ezzel kivitelezett polimerizációs eljárás. A találmány szerinti eljárással olyan olefin-polimerek állíthatók elő, amelyek xilolban nagymértékben oldhatatlanok, és széles tartományban izotaktikusak.

HU 226 973 B1

A jelen találmány olefinek, különösen propilén polimerizálására szolgáló katalizátorkomponensekre vonatkozik, amelyek magnézium-dihalogeniden alapuló hordozóanyagot tartalmaznak, amelyre titánvegyület, amelyben legalább egy titán-halogén kötés van, és legalább két elektrondonor vegyület, amelyek a vegyületek specifikus osztályából megválasztottak, vannak felvive. Továbbá a jelen találmány az említett komponensekből kapott katalizátorokra vonatkozik, és olefinpolimerizációs eljárásokban történő alkalmazásukra. A jelen találmány szerinti katalizátorok olyan polimerek nagy hozamokkal történő előállítására alkalmasak, amelyek xilolban nagymértékben oldhatatlanok, széles tartományban izotaktikusak, és a hidrogénre adott válasz és az izotaktikusság közötti megfelelő egyensúllyal jellemezhetők.

Olefinek sztereospecifikus polimerizációjára szolgáló katalizátorkomponensek a technika állásából jól ismertek. Alapvetően két típusú katalizátor-rendszert alkalmaznak a szokásos olefin(ko)polimerizációs eljárásokban. Az első, a tágabb értelemben vett definíciója szerint, $TiCl_3$ -alapú katalizátorkomponenseket tartalmaz, amelyeket például a $TiCl_4$ redukciójával nyernek Al-alkilekkel, olyan alumíniumvegyületekkel együttesen alkalmazva, mint például a dietil-alumínium-klorid (DEAC). Az izotaktikusságot tekintve a polimerek jó tulajdonságai ellenére a katalizátorok igen alacsony aktivitással jellemezhetők, ami nagy mennyiségű katalizátormaradvány jelenlétét eredményezi a polimerekben. Következésképpen további lépésben a maradványok ioncserélő gyanta segítségével történő eltávolítása szükséges (angolul: deashing) olyan polimerek kinyerésére, amelyekben a katalizátormaradvány mennyisége akkora, hogy az még elfogadhatóvá teszi a polimer széles körű alkalmazását. A második típusú katalizátor-rendszer szilárd katalizátorkomponenst tartalmaz, amely magnézium-dihalogenidre felvive titánvegyületet és belső elektrondonor vegyületet tartalmaz, és amit alumínium-alkilát-vegyülettel együttesen alkalmaznak. Szokás szerint azonban, amikor nagyobb kristályosságú polimer előállítása a cél, külső donor is szükséges (például alkoxi-szilán) a nagyobb izotaktikusság eléréséhez. A belső donorok egyik előnyös osztálya ftálsav-észtereket tartalmaz, amelyek közül leginkább a diizobutil-ftalátot alkalmazzák. Ez a katalizátor-rendszer az aktivitást, izotaktikusságot és a xilolban való oldhatatlanságot tekintve igen jól működik, feltéve, hogy külső elektrondonor vegyületet is alkalmazunk. Ennek hiányában kis hozamot, rossz xilolban való oldhatatlanságot és gyenge izotaktikusságot kapunk. Másfelől, amikor külső donort alkalmazunk, nagy xilolban való oldhatatlanságot csak nagy izotaktikussággal együtt kapunk. Ez bizonyos alkalmazásokban nemkívánatos, például a biorientált polipropilénfilmek előállításában (BOPP), ahol a polipropiléneknek kisebb hajlítási moduluszal kell rendelkezniük (amely a polimerek kisebb kristályosságával érhető el), míg ugyanakkor a xilolban való nagyfokú oldhatatlanság megtartása is szükséges. Következésképpen kívánatos lenne olyan katalizátorkomponens, amely javított tulajdonságokkal rendelkezik,

főképpen az aktivitás és az izotaktikusság szempontjából. Kívánatos továbbá olyan polimerekre vezető katalizátorkomponens, amely polimerekben nagyfokú xilolban való oldhatatlanság kissé alacsonyabb kristályossággal párosul, amely a BOPP-szektorban alkalmazható polimerek előállításához megfelelő.

Bizonyos javulás elérhető, ha a fent említett katalizátor-rendszerben a ftalátokat olyan elektrondonor vegyületekkel helyettesítjük, amelyeket például az USP 4 971 937 számú szabadalmi leírásban ismertetnek. Ebben az esetben a kapott katalizátorkomponensek jobb eredmények elérését teszik lehetővé, amikor külső donor nélkül alkalmazzuk őket. Főképpen a sztereoregularitás válik elfogadhatóvá, míg azonban a xilolban való oldhatatlanságot javítani kell. Ez esetben is, amikor a katalizátorkomponenst külső donorral együtt alkalmazzuk, jelentős xilolban való oldhatatlanságot csak nagy izotaktikussággal együtt kapunk.

Ezért szükség mutatkozik olyan sokoldalú katalizátorkomponensre, amely nagyfokú xilolban való oldhatatlanság elérése mellett szélesebb izotaktikussági tartományba eső polimerek előállítására alkalmas. Továbbá szintén előnyös lenne olyan katalizátorkomponens, amely az aktivitást és az izotaktikusságot tekintve javított tulajdonságokkal rendelkezik.

Meglepő módon olyan, a fenti előnyökkel rendelkező katalizátorkomponenst ismertünk fel, amely magnéziumatomot, titánatomot, halogénatomot és két elektrondonor vegyületet tartalmaz, amelyeket bizonyos specifikus osztályokból választunk meg.

Ezért a jelen találmány egyik célja a $CH_2=CHR$ olefinek polimerizálására (ahol R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hidrokarboncsoport) alkalmas katalizátorkomponens kidolgozása, amely magnézium-, titán-, halogénatomot és legalább két elektrondonor vegyületet tartalmaz; az említett katalizátorkomponens azzal jellemezhető, hogy legalább az elektrondonor vegyületek egyikét azon éterek közül választjuk meg, amelyek két vagy több étercsoportot tartalmaznak, amelynek további jellemzője, hogy vízmentes magnézium-dikloriddal komplexet alkot kisebb mint $60 \text{ mmol}/100 \text{ g MgCl}_2$ -nak megfelelő mennyiségben, és $TiCl_4$ -dal nem lép szubsztitúciós reakciókba, vagy $50 \text{ mol}\%$ -nál kisebb mértékben reagál, továbbá legalább egy további elektrondonor vegyületet a mono- vagy polikarbonsav-észterek közül választunk meg.

Azokat a körülményeket, amelyek között a titán-tetrakloriddal szembeni reaktivitást és a di- vagy poliéterek komplexáló aktivitását vizsgáljuk, a következőkben ismertetjük.

Igen meglepő módon azt ismertük fel, hogy a fentiekben ismertetett katalizátorok hatékonysága nem egyszerűen az egyetlen donort tartalmazó katalizátorkomponensek hatékonysága közé esik. Habár nem szándékozunk bármely elméleti magyarázathoz kötődni, azt mondhatjuk, hogy a katalizátorkomponens elemei, és valószínűleg főleg a fent említett donorok közötti szinergetikus kölcsönhatás alapján magyarázhatók a találmány szerinti katalizátorkészítmény váratlan tulajdonságai.

A fent említett di- vagy poliéterek közül különösen előnyösek azok a vegyületek, amelyek az 1,3-diéterek osztályába tartoznak. Főképpen az (I) általános képletnek megfelelő 1,3-diéterek előnyösek, ahol

R^I és R^{II} jelentése azonos vagy különböző, és hidrogénatomnak vagy lineáris vagy elágazó láncú 1–18 szénatomos szénhidrogéncsoportoknak felelnek meg, amelyek egy vagy több ciklusos szerkezetet is alkothatnak;

R^{III} jelentése – azonosan vagy egymástól eltérően – hidrogénatom vagy 1–18 szénatomos szénhidrogéncsoport;

R^{IV} jelentése – azonosan vagy egymástól eltérően – az R^{III} -mal megegyezik, kivéve, hogy hidrogénatom nem lehet;

az egyes R^I – R^{IV} csoportok heteroatomokat tartalmazhatnak, amelyeket a következők lehetnek: halogénatomok, N, O, S és Si.

Az R^{IV} csoport előnyösen 1–6 szénatomos alkilcsoport, és főképpen metilcsoport, míg az R^{III} csoportok előnyösen hidrogénatomnak felelnek meg. Továbbá ha R^I csoport metil-, etil-, propil- vagy izopropilcsoport, R^{II} csoport etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, terc-butil-, izopentil-, 2-etil-hexil-, ciklopentil-, ciklohexil-, metil-ciklohexil-, fenil- vagy benzilcsoportnak felel meg; ha R^I csoport jelentése hidrogénatom, R^{II} etil-, butil-, szek-butil-, terc-butil-, 2-etil-hexil-, ciklohexil-etil-, difenil-metil-, p-klór-fenil-, 1-naftil-, 1-dekahidronaftilcsoport lehet; az R^I és az R^{II} csoport jelentése azonos is lehet, és lehet etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, terc-butil-, neopentil-, fenil-, benzil-, ciklohexil- és ciklopentilcsoport.

Előnyösen alkalmazható éterekre példák a következők: 2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán, 2-butil-1,3-dimetoxi-propán, 2-(szek-butil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2-fenil-1,3-dimetoxi-propán, 2-(terc-butil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-kumil-1,3-dimetoxi-propán, 2-(2-fenil-etil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(2-ciklohexil-etil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(p-klór-fenil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(difenil-metil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(p-fluor-fenil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-(1-dekahidronaftil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-[p-(terc-butil)-fenil]-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-diciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dietil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dietil-1,3-dietoxi-propán, 2,2-diciklopentil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dipropil-1,3-dietoxi-propán, 2,2-dibutil-1,3-dietoxi-propán, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-metil-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(p-klór-fenil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(2-fenil-etil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(2-ciklohexil-etil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-izobutil-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(p-metil-fenil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-metil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dife-

nil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dibenzil-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-2-ciklopentil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(ciklohexil-metil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-diizobutil-1,3-dibutoxi-propán, 2-izobutil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-di(szek-butil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-di(terc-butil)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-2-izopentil-1,3-dimetoxi-propán, 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetoxi-propán, 2-ciklohexil-2-ciklohexil-metil-1,3-dimetoxi-propán.

Továbbá különösen előnyösek a (II) általános képletnek megfelelő 1,3-diéterek, ahol

R^{IV} csoportok jelentése megegyezik a fentiekben ismertetettekkel; az

15 R^{III} és R^V csoportok, amelyek azonosak vagy egymástól különbözőek, a következők közül megválasztott csoportok: hidrogénatom; halogénatomok, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoportok, amelyek lineárisak vagy elágazó láncúak; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport, 6–20 szénatomos arilcsoportok, 7–20 szénatomos alkarilcsoportok és 7–20 szénatomos aralkilcsoportok, és

két vagy több R^V csoport egymáshoz kapcsolódhat kondenzált, ciklusos szerkezeteket kialakítva, amelyek telítettek vagy telítetlenek, adott esetben R^{VI} csoportokkal szubsztituálva, amelyeket a következő csoportból választunk meg: halogénatomok, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoportok, amelyek lineárisak vagy elágazó láncúak; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoportok, 6–20 szénatomos arilcsoportok, 7–20 szénatomos alkarilcsoportok és 7–20 szénatomos aralkilcsoportok;

az említett R^V és R^{VI} csoportok adott esetben egy vagy több heteroatomot tartalmazhatnak, szénatomot vagy hidrogénatomot vagy mindkettőt helyettesítve.

Az (I) és (II) általános képletnek megfelelő 1,3-diéterekben előnyösen az összes R^{III} csoport hidrogénatomnak és az összes R^{IV} csoport metilcsoportnak felel meg. Továbbá különösen előnyösek azok a (II) általános képletnek megfelelő 1,3-diéterek, amelyekben két vagy több R^V csoport egymáshoz kapcsolódik egy vagy több kondenzált ciklusos szerkezet, előnyösen benzol kialakulása közben, amelyek adott esetben R^{VI} csoportokkal szubsztituálva lehetnek. Különösen előnyösek a (III) általános képletnek megfelelő vegyületek, ahol

R^{VI} csoportok jelentése – azonosan vagy egymástól különbözően – hidrogénatom; halogénatomok, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoportok, lineárisak vagy elágazó láncúak; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoportok, 6–20 szénatomos arilcsoportok, 7–20 szénatomos alkarilcsoportok és 7–20 szénatomos aralkilcsoportok, amelyek adott esetben egy vagy több heteroatomot tartalmaznak, amelyet a következő csoportból választunk meg: N, O, S, P, Si és halogénatomok, különösen Cl és F, szénatomot vagy hidrogénatomot, vagy mindkettőt szubsztituálva; az

60 R^{III} és R^{IV} csoportok jelentése a fentiekben a (II) általános képletnél definiáltakkal azonos.

A (II) és (III) általános képleteknek megfelelő vegyületekre példák a következők:

1,1-bisz(metoxi-metil)-ciklopentadién;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadién;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3,4,5-tetrafenil-ciklopentadién;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3,4,5-tetrafluor-ciklopentadién;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3,4,5-diciklopentil-ciklopentadién;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3-dimetil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4,5,6,7-tetrahidroindén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2,3,6,7-tetrafluor-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4,7-dimetil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-3,6-dimetil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4-fenil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4-fenil-2-metil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4-ciklohexil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-(3,3,3-trifluor-propil)-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-trimetil-szilil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-trifluor-metil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-metil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-ciklopentil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-izopropil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-ciklohexil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-(terc-butil)-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-(terc-butil)-2-metil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-7-fenil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-2-fenil-indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-1H-benz[e]indén;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-1H-2-metil-benz[e]indén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,3,6,7-tetrametil-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,3,4,5,6,7-hexafluor-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,3-benzo-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,3,6,7-dibenzo-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,7-diizopropil-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-1,8-diklór-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-2,7-diciklopentil-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-1,8-difluor-fluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-1,2,3,4-tetrahidrofluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahidrofluorén;
 9,9-bisz(metoxi-metil)-4-(terc-butil)-fluorén.

A fentiekben ismertetettek szerint a másik elektron-donor vegyületet, amelynek jelen kell lennie a találmány szerinti katalizátorkomponensben, mono- vagy polikarbonsavak észterei közül kell megválasztani. Az említett savak mind alifás, mind aromás savak lehetnek.

Az alifás savak észterei közül különösen előnyösek a dikarbonsavak észterei, főleg a malonsavak észterei. Különösen előnyösek a (IV) általános képletnek megfelelő malonsavak észterei, ahol

R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport;

R_2 jelentése 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport;

R_3 és R_4 jelentése, amelyek azonosak vagy egymástól különbözőek, 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkilcsoportok vagy 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport.

5 Előnyösen R_3 és R_4 primer, lineáris vagy elágazó láncú 1–20 szénatomos alkilcsoport, előnyösebben primer, elágazó láncú 4–20 szénatomos alkilcsoport, mint például izobutil- vagy neopentilcsoport.

10 R_2 jelentése előnyösen – különösen ha R_1 jelentése hidrogénatom – lineáris vagy elágazó láncú 3–20 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy aril-alkil-csoport, előnyösebben R_2 jelentése 3–20 szénatomos szekunder alkil-, cikloalkil- vagy aril-alkil-csoport.

15 Előnyös monoszubsztituált malonátvegyületekre példák a következők: di(neopentil)-2-izopropil-malonát, diizobutil-2-izopropil-malonát, di(n-butil)-2-izopropil-malonát, dietil-2-dodecil-malonát, dietil-2-(terc-butil)-malonát, dietil-2-(2-pentil)-malonát, dietil-2-ciklohexil-malonát, di(neopentil)-2-(terc-butil)-malonát, di(neopentil)-2-izobutil-malonát, dietil-2-ciklohexil-metil-malonát, dimetil-2-ciklohexil-metil-malonát.

20 Előnyös diszubsztituált malonátvegyületekre példák a következők: dietil-2,2-dibenzil-malonát, dietil-2-izobutil-2-ciklohexil-malonát, dimetil-2-(n-butil)-2-izobutil-malonát, dietil-2-(n-butil)-2-izobutil-malonát, dietil-2-izopropil-2-(n-butil)-malonát, dietil-2-metil-2-izopropil-malonát, dietil-2-izopropil-malonát, dietil-2-metil-2-izobutil-malonát, dietil-2-izobutil-2-benzil-malonát.

30 Az aromás karbonsav előnyös észtereit az adott esetben szubsztituált benzoésav és ftálsav 1–20 szénatomos alkil- vagy aril-észterei közül választjuk meg. Az említett savak alkil-észterei az előnyösek. Különösen előnyösek az 1–6 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-észterek. Ilyenekre példák az etil-benzoát, n-butil-benzoát, p-metoxi-etil-benzoát, p-etoxi-etil-benzoát, izobutil-benzoát, etil-(p-toluát), dietil-ftalát, di(n-propil)-ftalát, di(n-butil)-ftalát, di(n-pentil)-ftalát, diizopentil-ftalát, bisz(2-etil-hexil)-ftalát, etil-izobutil-ftalát, etil-(n-butil)-ftalát, di(n-hexil)-ftalát, diizobutil-ftalát.

40 Amint a fentiekben említettük, a találmány szerinti katalizátorkomponensek a fenti elektrondonor vegyületeken túlmenően titán-, magnézium- és halogénatomot tartalmaznak. A katalizátorkomponensek főképpen titánvegyületet tartalmaznak, amely legalább egy titán-halogén kötést tartalmaz, és a fent említett elektrondonor vegyületeket magnézium-halogenid-hordozóra visszük fel. A magnézium-halogenid előnyösen $MgCl_2$ aktív formában, amely a szabadalmi irodalomban széleskörűen ismert a Ziegler–Natta-katalizátorok hordozójaként. Az USP 4 298 718 és USP 4 495 338 számú szabadalmi leírásokban ismerteték elsőként ezen vegyületek alkalmazását Ziegler–Natta-katalízisben. Ezen szabadalmi leírásokból ismeretes, hogy a magnézium-dihalogenideket aktív formában, olefinpolimerizációs katalizátorok komponenseiben hordozóként vagy társhordozóként alkalmazva olyan röntgendiffrakciós spektrum jellemzi, amelyben a legintenzívebb diffrakciós sáv, amely a nem aktív halogenid spektrumában megjelenik, intenzitásában csökken, és olyan halo-

genid váltja fel, amelynek maximális intenzitása kisebb szögek felé tolódik az intenzívebb sávéhoz képest.

A jelen találmány szerinti katalizátorkomponensben alkalmazott előnyös titánvegyületek a $TiCl_4$ és $TiCl_3$; továbbá a $Ti(OR)_{n-y}X_y$ általános képletnek megfelelő 5 titán-haloalkoholátok szintén alkalmazhatók, amelyben n a titán vegyértékét jelenti, y értéke 1 és $n-1$ közötti szám, X jelentése halogénatom, és R jelentése 1–10 szénatomos szénhidrogéncsoport.

A szilárd katalizátorkomponens előállítása több 10 módszer szerint elvégezhető. Ezen eljárások egyike szerint a vízmentes magnézium-dikloridot, a titánvegyületet és az elektrondonor vegyületeket összeőröljük olyan körülmények között, ahol a magnézium-diklorid 15 aktiválása lejátszódik. Az így kapott terméket egyszer vagy többször többlet- $TiCl_4$ -dal kezeljük 80–135 °C hőmérsékleten. Ezt a kezelést szénhidrogén oldószerekkel történő mosás követi, amíg a kloridionok eltávoznak. Egy másik módszer szerint a vízmentes magnézium-klorid, a titánvegyület és az elektrondonor vegyületek 20 összeőrölését követően kapott terméket halogénezett szénhidrogénekkal kezeljük, mint például 1,2-diklór-etánnal, klór-benzollal, diklór-metánnal stb. A kezelést 1–4 órán keresztül végezzük 40 °C-tól a halogénezett szénhidrogén forráspontjáig terjedő hőmérsékleten. Az így kapott terméket általában inert szénhidrogén oldószerekkel, mint például hexánnal mossuk.

Egy további módszer szerint a magnézium-dikloridot előaktiváljuk jól ismert módszerek szerint, majd többlet- $TiCl_4$ -dal kezeljük 80–135 °C-os hőmérsékleten elektrondonor vegyületek jelenlétében. A $TiCl_4$ -dal végzett 30 kezelést megismételjük, és a szilárd anyagot hexánnal mossuk az el nem reagált $TiCl_4$ eltávolítására. Egy további módszer szerint a magnézium-alkoholátokat vagy -klór-alkoholátokat (főleg az USP 4 220 554 számú szabadalmi leírás szerint előállított klór-alkoholátokat) és többlet- $TiCl_4$ -ot reagáltatunk elektrondonor vegyületek 35 jelenlétében körülbelül 80–120 °C-os hőmérsékleten.

Az egyik előnyös módszer szerint a szilárd katalizátorkomponens, amely a $Ti(OR)_{n-y}X_y$ általános képletnek felel meg, és amelyben n a titán vegyértékét jelenti, és y 1 és n közötti szám, előnyösen $TiCl_4$, reagáltásával állítunk elő magnézium-kloriddal, amely az 40 $MgCl_2 \cdot pROH$ képletnek megfelelő adduktból származik, ahol p értéke 0,1–6, előnyösen 2–3,5, és R jelentése 1–18 szénatomos szénhidrogéncsoport. Az adduktot gömbszemcsés formában állítjuk elő az alkohol és a magnézium-klorid összekeverésével inert szénhidrogén, amely az adduktal nem elegyedik, jelenlétében, és a keverést az addukt olvadáspontján végezzük 45 (100–130 °C). Ezt követően az emulziót gyorsan lehűtjük, miáltal az addukt gömbszemcsés formában történő megszilárdulása játszódik le. Ezzel az eljárással előállított gömbszemcsés adduktokra példák az USP 4 399 054 és USP 4 469 648 számú szabadalmi leírásokban található. Az így kapott adduktot közvetlenül reagáltathatjuk a titánvegyülettel, vagy azt megelőzően 55 hőmérséklet-szabályozott dezalkoholizációnak vethetjük alá (80–130 °C), miáltal olyan adduktot kapunk, amelyben az alkohol móljainak száma általában ki-

sebb, mint 3, előnyösen 0,1–2,5. A titánvegyülettel történő reagáltatást az addukt (dezalkoholizált vagy nem) szuszpendáltatásával hajtjuk végre hideg $TiCl_4$ -ban (általában 0 °C-on); a keveréket 80–130 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 0,5–2 órán át. A $TiCl_4$ -dal történő kezelés egyszer vagy többször is végrehajtható. Az elektrondonor vegyületeket a $TiCl_4$ -dal történő 10 kezelés során adagolhatjuk. Az elektrondonor vegyületek ugyanazon kezelés során a $TiCl_4$ -dal együtt adagolhatók, vagy külön két vagy több kezelési folyamán. Gömbszemcsés katalizátorkomponensek előállítását például a következő európai szabadalmi bejelentésekben: EP-A-395 083, EP-A-553 805, EP-A-553 806, EP-A-601 525 és WO 98/44001 számon közzétett 15 nemzetközi szabadalmi bejelentésben ismertetik.

A fenti módszerrel előállított szilárd katalizátorkomponensek általában 20–500 m²/g fajlagos felületűek (B. E. T. módszerrel meghatározva), előnyösen 50–400 m²/g, és az összporozitásuk (B. E. T. módszerrel meghatározva) nagyobb, mint 0,2 cm³/g, előnyösen 0,2–0,6 cm³/g. A porozitás (higanyos módszerrel mérve) az 1000 nm-ig terjedő pórusméretek következtében általában 0,3–1,5 cm³/g, előnyösen 0,45–1 cm³/g.

A találmány szerinti szilárd katalizátorkomponens előállítására szolgáló további módszer során magnézium-dihidrokarbil-oxid-vegyületeket halogénezünk, például magnézium-dialkoxidot vagy diaril-oxidot, aromás szénhidrogénben (például toluolban, xilolban stb.) $TiCl_4$ oldatával 80–130 °C-os hőmérsékleteken. 30 A $TiCl_4$ -dal történő kezelést aromás szénhidrogénoldatban egyszer vagy többször megismételhetjük, és az elektrondonor vegyületeket az egyik vagy több ilyen kezelési lépés során adagolhatjuk.

Ezen előállítási eljárások bármelyikében a kívánt elektrondonor vegyületeket, és főképpen azokat, amelyeket a karbonsavak észterei közül választunk, önmagukban adagolhatjuk, vagy alternatív módon *in situ* kaphatjuk megfelelő prekursor alkalmazásával, amely a kívánt elektrondonor vegyületté képes átalakulni például olyan ismert kémiai reakciók során, mint az észterezés, átészterezés stb.

Az előállítás módjától függetlenül a két vagy több elektrondonor vegyület végső mennyisége olyan, hogy a molarány a $MgCl_2$ -ra számítva 0,01–1, előnyösen 0,05–0,5, míg a di- vagy poliéterdonor és az észterdonor molaránya az 50–0,02 tartományba esik, előnyösen a 30–0,1, még előnyösebben a 20–0,2 tartományba.

A jelen találmány szerinti szilárd katalizátorkomponenseket katalizátorra konvertáljuk olefinok polimerizálására oly módon, hogy szerves alumíniumvegyületekkel reagáltatjuk őket ismert módszerek szerint. A jelen találmány célja főleg $CH_2=CHR$ olefinok polimerizálása szolgáló katalizátor (amelyben R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hidrokarboncsoport), amely katalizátor a következők közötti reakció termékét tartalmazza:

- (i) a fentiekben ismertetett szilárd katalizátorkomponens; és
- (ii) egy alkil-alumínium-vegyület.

A (ii) alkil-alumínium-vegyületet előnyösen a trialkil-alumínium-vegyületek közül választjuk, mint például a trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, tri(n-butil)-alumínium, tri(n-hexil)-alumínium, tri(n-oktil)-alumínium. Alkil-alumínium-halogenidek, alkil-alumínium-hidridek vagy alkil-alumínium-szeszkvikloridok alkalmazása szintén lehetséges, mint például AlEt_2Cl és $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, lehetőség szerint keverve a fent felsorolt trialkil-alumínium-vegyületekkel.

Az előzőekben ismertetettek szerint a jelen találmány szerinti katalizátorkomponenseket propilén polimerizációjában alkalmazva külső donorok nélkül, szabályozott széles tartományba eső izotaktikussággal rendelkező polimerek állíthatók elő (mmmm öttagú csoportok százalékában kifejezve), miközben megtartjuk a nagyfokú xiloban való oldhatatlansági szintet is.

Továbbá a találmány szerinti katalizátorkomponensek külső donorral együtt (iii) is alkalmazhatók, miáltal igen nagy fokú xiloban való oldhatatlanságot és izotaktikusságot érünk el. Adott esetben az említett értékek egyenként vagy egyensúlyként magasabbak, mint azok az értékek, amelyeket egyetlen donort tartalmazó katalizátorral kaphatunk.

Megfelelő külső elektrondonor vegyületek magukban foglalják a következőket: szilíciumvegyületek, éterek, észterek, aminok, heterociklusos vegyületek és főleg 2,2,6,6-tetrametil-piperidin, ketonok és (V) általános képletű 1,3-diéterek, ahol

R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V és R^{VI} jelentése azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és hidrogénatomnak vagy 1–18 szénatomos szénhidrogéncsoportnak felelnek meg, továbbá

R^{VII} és R^{VIII} azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük megegyezik az R^I – R^{VI} csoportok jelentésével, kivéve, hogy nem lehetnek hidrogénatomok;

egy vagy több R^I – R^{VIII} csoport ciklusos csoportot alkotva összekapcsolódhat. Különösen előnyösek az 1,3-diéterek, amelyekben az R^{VII} és R^{VIII} csoportot az 1–4 szénatomos alkilcsoportok közül választjuk meg.

Az előnyös külső donorvegyületek másik osztálya az $R_a^5R_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ általános képletnek megfelelő szilíciumvegyületek, ahol a és b 0-tól 2-ig terjedő egész számok, c értéke 1-től 3-ig terjedő egész szám, és az (a+b+c) összeg 4-gyel egyenlő; R^5 , R^6 és R^7 jelentése 1–18 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport, amelyek adott esetben heteroatomokat tartalmaznak. Különösen előnyösek azok a szilíciumvegyületek, amelyekben a értéke 1, b értéke 1, c értéke 2, és legalább az R^5 és R^6 csoportok egyikét a 3–10 szénatomos elágazó láncú alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoportok közül választjuk meg, amelyek adott esetben heteroatomokat tartalmaznak, és R^7 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, főleg metilcsoport. Ilyen előnyös szilíciumvegyületekre példák a metil-ciklohexil-dimetoxi-szilán, difenil-dimetoxi-szilán, metil-(terc-butil)-dimetoxi-szilán, diciklopentil-dimetoxi-szilán, (2-etil-piperidinil)-(terc-butil)-dimetoxi-szilán, (2-etil-piperidinil)-(terc-hexil)-dimetoxi-szilán, (3,3,3-trifluor-n-propil)-(2-etil-pi-

peridinil)-dimetoxi-szilán, metil-(3,3,3-trifluor-n-propil)-dimetoxi-szilán. Továbbá előnyösek azok a szilíciumvegyületek is, amelyekben a értéke 0, c értéke 3, R^6 jelentése elágazó láncú alkil- vagy cikloalkilcsoport, amely adott esetben heteroatomokat tartalmaz, és az R^7 metilcsoporttal azonos. Ilyen előnyös szilíciumvegyületekre példák a ciklohexil-trimetoxi-szilán, terc-butil-trimetoxi-szilán és a terc-hexil-trimetoxi-szilán.

A (iii) elektrondonor vegyületet olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a szerves alumíniumvegyület és az említett (iii) elektrondonor vegyület molaránya 0,1-től 500-ig terjed, előnyösen 1–300 és előnyösebben 3–100.

Ezért a jelen találmány további tárgya olyan eljárás a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefinek (ko)polimerizációjára (amelyben R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hid-rokarbilcsoport), amely eljárást a következők között le-játszódó reakció termékét tartalmazó katalizátor jelen-létében hajtjuk végre:

(i) egy szilárd katalizátorkomponens, amely egy titán-vegyületet tartalmaz, amelynek legalább egy titán-halogén kötése van, és legalább két elektrondonor vegyületet Mg-halogenid-hordozón, és az említett katalizátor azzal jellemezhető, hogy legalább az egyik elektrondonor vegyületet olyan éterek közül választjuk meg, amelyek 2 vagy több étercsoportot tartalmaznak, és amelyek továbbá azzal jellemezhetők, hogy vízmentes magnézium-dikloriddal komplexeket alkotnak 60 mmol/100 g MgCl_2 mennyiségben, és amely nem lép szubsztitúciós reakcióba a TiCl_4 -dal, vagy amelyek 50 mol%-nál kisebb mértékben reagálnak, és legalább egy másik elektrondonor vegyületet mono- vagy polikarbonsavak észterei közül választunk meg;

(ii) egy alkil-alumínium-vegyület; és
(iii) adott esetben egy elektrondonor vegyület (külső donor).

A polimerizációs eljárás az ismert módszerek szerint hajtható végre, például zagyos polimerizációval hígítóanyagként inert szénhidrogén oldószert alkalmazva, vagy tömbpolimerizációs eljárással, reakcióközegként cseppfolyós monomert (például propilént) alkalmazva. Továbbá a polimerizációs eljárás gázfázisú eljárásban is végezhető egy vagy több fluidizált vagy mechanikusan kevert ágyas reaktorban.

A polimerizációt általában 20–120 °C-os hőmérsékleten végezzük, előnyösen 40–80 °C-on. Amikor a polimerizációt gázfázisban végezzük, a nyomás rendszerint 0,5–5 MPa, előnyösen 1–4 MPa. A tömbpolimerizációs eljárásban a működtetési nyomás rendszerint 1–8 MPa, előnyösen 1,5–5 MPa. A következő példákat – korlátozó jelleg nélkül – a találmány közelebbi illusztrálására mutatjuk be.

Jellemzési módszerek

Éterek MgCl_2 -dal alkotott komplexképződési vizsgálata

100 ml-es üveglombikba, amely fix keverőlapátos keverővel felszerelt, a következőket mértük be a következő sorrendben, nitrogénatmoszférában:

- 70 ml vízmentes n-heptán,
- 12 mmol vízmentes $MgCl_2$, amelyet az alábbiak szerint aktiváltunk,
- 2 mmol éter.

A lombik tartalmát 60 °C-on 4 órán át hagytuk reagálni (keverési sebesség: 400 fordulat/perc). Ezt követően az anyagot környezeti hőmérsékleten szűrtük és mostuk 100 ml n-heptánnal, majd ezt követően mechanikus szivattyú segítségével szárítottuk.

A szilárd anyagot 100 ml etanollal történő kezelés után jellemeztük kvantitatív gázkromatográfiás analízissel, amellyel a megkötődött éter mennyiségét határoztuk meg. Az éterekkel végzett komplexálási vizsgálatokban használt magnézium-kloridot a következőkben leírtak szerint állítottuk elő. 1 literes térfogatú vibrációs malomba (Vibraton, a Siebtechnik cégtől), amely 1,8 kg 16 mm átmérőjű acélgolyókat tartalmazott, nitrogénatmoszférában 50 g vízmentes $MgCl_2$ -ot és 6,8 ml 1,2-diklór-etánt (DCE) adagoltunk.

A betöltött anyagot szobahőmérsékleten 96 órán át őrlöttük, amit követően a kapott szilárd anyagot mechanikus szivattyú segítségével 50 °C-on 16 órán át vákuumban tartottuk.

A szilárd anyag jellemzése:

A halogenid jelenléte maximális intenzitással a $2\theta=32,1^\circ$ -nál.

Fajlagos felület (B. E. T.)=125 m²/g.

Maradék DCE=2,5 tömeg%.

A $TiCl_4$ -dal lejátszódo reakció vizsgálata

Mágneses keverővel ellátott 25 ml-es kémcsőbe nitrogénatmoszférában a következőket adagoltuk: 10 ml vízmentes n-heptán, 5 mmol $TiCl_4$ és 1 mmol donorvegyület. Az edény tartalmát 70 °C-on 30 percen át hagytuk reagálni, amit követően 25 °C-ra hűtöttük, és 90 ml etanollal elbontottuk.

A kapott oldatokat gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk.

A polimer mikrostruktúrájának analízise

Az egyes, xilolban oldhatatlan frakciókból 50 mg-ot oldottunk fel 0,5 ml $C_2D_2Cl_4$ -ban. A ¹³C-NMR-spektrumokat Bruker DPX-400 típusú spektrométerrel vettük fel (100,61 MHz, 90°-os impulzusok, 12 s késleltetés az impulzusok között). Az egyes spektrumokhoz körülbelül 3000 tranzienszt vettünk fel; referenciaként az mmmm öttagú csoporthoz tartozó csúcsot (21,8 ppm) használtuk.

A mikrostruktúraanalízist a szakirodalomban leírtak szerint hajtottuk végre [Inoue Y. és munkatársai: Polymer, 25, 1640 (1984) és Chujo R. és munkatársai: Polymer, 35, 339 (1994)].

Az X.I. meghatározása

2,5 g polimert oldottunk fel 250 ml o-xilolban keverés közben 135 °C-on 30 perc alatt, majd az oldatot 25 °C-ra hűtöttük, és 30 perc elteltével a fel nem oldott polimert leszűrtük. A kapott oldatot nitrogénáramban elpárologtattuk, és a maradékot megszáritottuk és lemértük az oldható polimer százalékaának meghatáro-

zására, és ezt követően a különbséget képezve az X.I.% meghatározására.

Példák

1–7. példák és C1–C4. összehasonlító példák

A szilárd katalizátorkomponensek előállítása

Nitrogénnel öblített 1000 ml-es ötgyakú lombikba 800 ml $TiCl_4$ -ot adagoltunk 0 °C-on. Keverés közben 40,0 g gömbmikroszemcsés $MgCl_2 \cdot 2,1 C_2H_5OH$ -t (az USP 4 399 054 számú szabadalmi leírás 2. példájában ismertetettek szerint előállított addukt részleges termikus dezalkoholizálásával kapott termék, azonban 10 000 fordulat/perc helyett 3000 fordulat/percet alkalmazva) adagoltunk hozzá. Továbbá belső donorként vagy donorokként diéter+észter keverékét vagy egy diétert vagy egy észtert adtunk hozzá. A belső donor vagy donorok típusát és mennyiségét az 1. táblázatban mutatjuk be.

A hőmérsékletet 110 °C-ra emeltük, és 60 percig ezt a hőmérsékletet tartottuk. Ezt követően a keverést befejeztük, a szilárd terméket ülepedni hagytuk, és a szilárd anyag fölött lévő folyadékot leeresztettük.

800 ml friss $TiCl_4$ -ot és diéter+észter keveréket vagy diétert vagy észtert, amelyek típusát és mennyiségét az 1. táblázatban mutatjuk be, adagoltunk hozzá, és keverés közben 110 °C-on 30 percen át reagáltattuk; ezt követően a szilárd anyag fölötti folyadékra teget leeresztettük.

800 ml friss $TiCl_4$ -ot adagoltunk hozzá, és a keveréket keverés közben 30 percen át 110 °C-on tartottuk, és ezt követően a szilárd anyag fölötti folyadékra teget leeresztettük. A szilárd anyagot ötször (5×300 ml) 60 °C-on és háromszor (3×300 ml) szobahőmérsékleten vízmentes hexánnal mostuk. A szilárd anyagot végül vákuumban megszáritottuk és analizáltuk. A titán, a belső donorok mennyiségét és a diéter/észter molarányát a szilárd katalizátorkomponensben az 1. táblázatban mutatjuk be.

8–12. polimerizációs példák és C5–C6.

összehasonlító példák

Propilén polimerizációja az 1–4., 7. példák és a C1–C2. összehasonlító példák szerinti szilárd katalizátorkomponensek felhasználásával.

4 literes autoklávba, amelyet 1 órán át 70 °C-on nitrogénárammal öblítettünk, 600 mg $AlEt_3$ -ot és 6 mg szilárd katalizátorkomponenset tartalmazó 75 ml vízmentes hexánt mértünk be propilénáramban 30 °C-on. Az autoklávot lezártuk, 1,0 N liter hidrogéngázt vezettünk be, és ezt követően keverés közben 1,2 kg cseppfolyós propilént adagoltunk be. A hőmérsékletet 5 perc alatt 70 °C-ra emeltük, és a polimerizációt ezen a hőmérsékleten játszottuk le 2 órán át. Az elreagálatlan propilént eltávolítottuk, a polimert kinyertük és 70 °C-on vákuumban 3 órán át szárítottuk, majd lemértük, és o-xilollal frakcionáltuk a xilolban oldhatatlan (X. I.=xylene insoluble) frakció mennyiségének meghatározására. A xilolban oldhatatlan frakciót tovább vizsgáltuk ¹³C-NMR segítségével az mmmm% értékének meghatározására. Az eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be.

C7. összehasonlító példa

A C2. összehasonlító példa szerinti szilárd katalizátorkomponenst felhasználva propilént polimerizáltunk a 8–12. példánál és C5–C6. összehasonlító példánál ismertett eljárás alkalmazásával, azonban ebben az esetben külső donorként 0,0026 mmol 9,9-bisz(metoximetil)-fluorént adtunk hozzá. Az eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be.

13–19. polimerizációs példák és C8–C11. összehasonlító példák

Az 1–7. példák és C1–C4. összehasonlító példák szerinti szilárd katalizátorkomponenseket alkalmazva propilént polimerizáltunk a 8–12. példánál és C5–C6. összehasonlító példánál ismertett eljárást alkalmazva, azonban ebben az esetben külső donorként 0,27 mmol diciklopentil-dimetoxi-szilánt adagoltunk hozzá, és 1,5 N liter hidrogéngázt használtunk. Az eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be.

20–21. példák és C12–C13. összehasonlító példák A szilárd katalizátorkomponensek előállítása

Nitrogénnel öblített 1000 ml-es ötnyakú lombikba 800 ml $TiCl_4$ -ot adagoltunk 0 °C-on. Keverés közben 32,0 g gömb formájú mikroszemcsés $MgCl_2 \cdot 2,8 C_2H_5OH$ -t (az USP 4 399 054 számú szabadalmi leírás 2. példájában ismertett módszer szerint előállított termék, azonban 10 000 fordulat/perc helyett 3000 fordulat/percet alkalmazva) adagoltunk hozzá. Továbbá belső donorként vagy donorokként diéter+észter keverékét vagy egy diétert vagy egy észtert adtunk hozzá. A belső donor vagy donorok típusát és mennyiségét a 3. táblázatban mutatjuk be.

A hőmérsékletet 110 °C-ra emeltük, és 60 percig ezt a hőmérsékletet tartottuk. Ezt követően a keverést befejeztük, a szilárd terméket ülepedni hagytuk, és a szilárd anyag fölött lévő folyadékot leeresztettük.

Az elegyhez 800 ml friss $TiCl_4$ -ot és diéter+észter keveréket vagy diétert vagy észtert, amely típusát és mennyiségét az 1. táblázatban mutatjuk be, adagoltunk hozzá, és keverés közben 110 °C-on 30 percen át reagáltattuk; ezt követően a szilárd anyag fölötti folyadék-réteget leeresztettük.

A reakcióelegyhez 800 ml friss $TiCl_4$ -ot adagoltunk, és keverés közben 30 percen át 110 °C-on tartottuk, és ezt követően a szilárd anyag fölötti folyadék-réteget le-

eresztettük. A szilárd anyagot ötször (5×300 ml) 60 °C-on és háromszor (3×300 ml) szobahőmérsékleten vízmentes hexánnal mostuk. A szilárd anyagot végül vákuumban megszáritottuk és analizáltuk. A titán, belső donorok mennyiségét és a diéter/észter molarányát a szilárd katalizátorkomponensben a 3. táblázatban mutatjuk be.

22–23. példák és C14–C15. összehasonlító példák

A 20–21. példák és C12–C13. összehasonlító példák szerinti szilárd katalizátorkomponenseket alkalmazva a polimerizációt a 8–12. példákban és C5–C6. összehasonlító példákban ismertett eljárásnak megfelelően hajtottuk végre. Az eredményeket a 4. táblázatban mutatjuk be.

24–25. példák és C16–C17. összehasonlító példák

A 20–21. példák és C12–C13. összehasonlító példák szerinti szilárd katalizátorkomponenseket alkalmazva a polimerizációt a 13–19. példákban és C8–C11. összehasonlító példákban ismertett eljárásnak megfelelően hajtottuk végre. Az eredményeket a 4. táblázatban mutatjuk be.

26–27. példák és C18–C19. összehasonlító példák

A polimerizációs reakciókat a 20–21. példák és a C12–C13. összehasonlító példák szerinti szilárd katalizátorkomponensek felhasználásával hajtottuk végre.

4 literes autoklávba, amelyet 1 órán át 70 °C-on nitrogénnel öblítettünk, 830 mg $AlEt_3$ -ot, 330 mg $AlEt_2Cl$ -ot, 560 mg etil-(p-etoxi)-benzoátot és 6 mg szilárd katalizátorkomponenst tartalmazó 75 ml vízmentes hexánt vittünk be propilénáramban 30 °C-on. Az autoklávot lezártuk, 1,5 N liter hidrogéngázt vezettünk be, majd ezt követően keverés közben 1,2 kg cseppfolyós propilént adagoltunk be. A hőmérsékletet 5 perc alatt 70 °C-ra emeltük, és a polimerizációt ezen a hőmérsékleten játszottuk le 2 órán át. Az elreagálatlan propilént eltávolítottuk, a polimert kinyertük és 70 °C-on vákuumban 3 órán át száritottuk, majd lemértük, és o-xilollal frakcionáltuk a xilolban oldhatatlan (X. I.=xylene insoluble) frakció mennyiségének meghatározására. A xilolban oldhatatlan frakciót tovább vizsgáltuk ^{13}C -NMR segítségével az mmm% értékének meghatározására. Az eredményeket a 4. táblázatban mutatjuk be.

1. táblázat

Előállítási körülmények									Összetétel			
példa száma	1. titánózás				2. titánózás				Ti (tömeg%)	diéter (tömeg%)	észter (tömeg%)	diéter/észter (mólarány)
	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol				
1.	A	26,1	DIBP	2,1	A	26,1	DIBP	2,1	4,2	13,7	1,1	13,6
2.	A	23,2	DIBP	8,7	A	11,6	DIBP	4,4	3,7	15,3	5,3	3,2

1. táblázat (folytatás)

Előállítási körülmények									Összetétel			
példa száma	1. titánozás				2. titánozás				Ti (tömeg%)	diéter (tömeg%)	észter (tömeg%)	diéter/észter (mólarány)
	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol				
3.	A	23,2	DIBP	17,4	A	11,6	DIBP	8,7	3,7	7,6	7,6	1,1
4.	A	17,4	DIBP	26,1	A	8,7	DIBP	13,1	4,6	9,3	13,7	0,7
5.	A	2,6	DIBP	17,4	A	2,6	DIBP	8,7	3,1	2,6	10,7	0,3
6.	B	23,2	DIBP	17,4	B	11,6	DIBP	8,7	4,5	7,6	7,2	1,5
7.	A	23,2	DTBM	17,4	A	11,6	DTBM	8,7	3,9	12,0	10,4	1,0
C1.	A	23,2	–	–	A	11,6	–	–	5,5	13,9	–	–
C2.	–	–	DIBP	17,4	–	–	DIBP	8,7	2,8	–	8,8	–
C3.	B	23,2	–	–	B	11,6	–	–	3,8	11,8	–	–
C4.	–	–	DTBM	23,2	–	–	DTBM	11,6	3,3	–	12,1	–

A=9,9-bisz(metoxi-metil)-fluorén

B=2-izobutil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán

DIBP=diizobutil-ftalát

DTBM=dietil-2-(terc-butil)-malonát

2. táblázat

Polimerizációs példa száma	Katalizátorpélda száma	Hozam (kg/g)	X. I. (%)	mmmm (%)
8.	1.	118	97,2	97,6
9.	2.	96	96,6	96,6
10.	3.	54	97,0	96,4
11.	4.	57	95,6	96,1
12.	7.	60	97,2	97,1
C5.	C1.	90	95,3	96,1
C6.	C2.	24	63,0	82,9
C7.	C2.	38	82,6	92,5
13.	1.	86	98,8	98,4
14.	2.	70	98,8	98,1
15.	3.	52	98,6	98,7
16.	4.	57	98,2	98,3
17.	5.	52	98,8	97,8
18.	6.	38	98,8	97,7
19.	7.	51	99,0	98,3
C8.	C1.	70	98,4	97,7
C9.	C2.	50	98,0	98,9
C10.	C3.	40	98,5	n. d.
C11.	C4.	27	97,0	97,3

3. táblázat

Előállítási körülmények									Összetétel			
példa száma	1. titánozás				2. titánozás				Ti (tömeg%)	diéter (tömeg%)	észter (tömeg%)	diéter/észter (mólarány)
	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol	diéter típusa	mmol	észter típusa	mmol				
20.	A	15,9	EB	35,8	A	7,9	EB	15,9	3	22,4	4,0	3,3
21.	A	15,9	EB	95,3	A	7,9	–	–	3,7	10,7	7,0	0,9
C12.	A	15,9	–	–	A	7,9	–	–	5,2	17,7	–	–
C13.	–	–	EB	95,3	–	–	–	–	3,9	–	15,7	–

EB=etil-benzoát

4. táblázat

Polimerizációs példa száma	Katalizátorpélda száma	Hozam (kg/g)	X. I. (%)	mmmm (%)
22.	20.	130	97,1	96,5
23.	21.	121	96,5	95,9
C14.	C12.	130	95,1	96,2
C15.	C13.	58	41,5	80,3
24.	20.	95	99	98,3
25.	21.	94	98,8	97,9
C16.	C12.	100	98,2	97,7
C17.	C13.	51	91,2	n. d.
26.	20.	41	99,3	98,2
27.	21.	64	98,8	98,1
C18.	C12.	39	98,5	n. d.
C19.	C13.	25	95,5	95,5

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Katalizátorkomponens $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefinek polimerizációjához, ahol a képletben R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hidrokarboncsoport, amely magnézium-, titán-, halogénatomot és legalább két elektrondonor vegyületet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy az elektrondonor vegyületek legalább egyike olyan éterek közül megválasztott, amelyek két vagy több étercsoportot tartalmaznak, amelyek további jellemzője, hogy vízmentes magnézium-dikloriddal komplexeket alkotnak kisebb mint 60 mmol/100 g MgCl_2 mennyiségnek megfelelően, és TiCl_4 -dal nem lépnek szubsztitúciós reakcióba, vagy 50 mol%-nál kisebb mértékben reagálnak, és legalább egy másik elektrondonor vegyület mono- vagy polikarbonsav-észterek közül megválasztott.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az éterek az 1,3-diéterek közül megválasztottak.

3. A 2. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az 1,3-diéterek az (I) általános képletű éterek közül megválasztottak, ahol

R^I és R^{II} jelentése azonos vagy különböző, és hidrogénatomnak vagy lineáris vagy elágazó láncú 1–18 szénatomos szénhidrogén-csoportnak felelnek meg, amelyek egy vagy több ciklusos szerkezetet is alkothatnak;

R^{III} csoportok jelentése azonos vagy egymástól eltérő, és hidrogénatom vagy 1–18 szénatomos szénhidrogén-csoport;

R^{IV} csoportok jelentése azonos vagy egymástól eltérő, és a hidrogénatomot kivéve R^{III} jelentésével megegyezik;

az egyes R^I – R^{IV} csoportok heteroatomokat tartalmazhatnak, amelyek a következők közül megválasztottak: halogénatomok, N, O, S és Si.

4. A 3. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az 1,3-diéterek a (II) általános képletű éterek közül megválasztottak, ahol

R^{IV} csoportok jelentése megegyezik a fentiekben ismertetettekkel; az

R^{III} és R^V csoportok jelentése azonos vagy különböző, a következők közül megválasztott csoportok: hidrogénatom; halogénatom, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoport, amely lineáris vagy

elágazó láncú; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport, 6–20 szénatomos arilcsoport, 7–20 szénatomos alkarilcsoport és 7–20 szénatomos aralkilcsoportok, és két vagy több R^V csoport egymáshoz kapcsolódhat kondenzált, ciklusos szerkezeteket kialakítva, amelyek telítettek vagy telítetlenek, és adott esetben R^{VI} -tal szubsztituáltak, amely szubsztituensek a következő csoportból megválasztottak: halogénatom, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoport, amely lineáris vagy elágazó láncú; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport, 6–20 szénatomos arilcsoport, 7–20 szénatomos alkarilcsoport és 7–20 szénatomos aralkilcsoport;

az említett R^V és R^{VI} csoportok adott esetben egy vagy több heteroatomot tartalmazhatnak, szénatomot vagy hidrogénatomot vagy mindkettőt helyettesítve.

5. A 3. és 4. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkomponens, amelyben az R^{III} csoportok jelentése hidrogénatom, és az összes R^{IV} csoport jelentése metilcsoport.

6. A 4. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben két vagy több R^V csoport összekapcsolódhat egymással egy vagy több kondenzált, ciklusos szerkezetet alkotva.

7. A 6. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az 1,3-diéterek a (III) általános képletű vegyületek közül megválasztottak, ahol R^{VI} csoportok jelentése azonos vagy különböző, és hidrogénatom; halogénatom, előnyösen Cl és F; 1–20 szénatomos alkilcsoport, amely lineáris vagy elágazó láncú; 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport, 6–20 szénatomos arilcsoport, 7–20 szénatomos alkil-aril-csoport és 7–20 szénatomos aralkilcsoport, amelyek adott esetben egy vagy több heteroatomot tartalmaznak, amelyek a következő csoportból megválasztottak: N, O, S, P, Si és halogénatom, különösen Cl és F, szénatomot vagy hidrogénatomot vagy mindkettőt helyettesítve; az R^{III} és R^{IV} csoportok jelentése a fentiekben a (II) általános képletnél definiáltakkal azonos.

8. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az észter elektrondonor vegyület alifás bikarbonsav-észterek közül megválasztott.

9. A 8. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az említett észterek a (IV) általános képletű malonsav észterei, ahol R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport;

R_2 jelentése 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport;

R_3 és R_4 jelentése azonos vagy egymástól különböző, 1–20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkilcsoport vagy 3–20 szénatomos cikloalkilcsoport.

10. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az észter elektrondonor vegyület aromás karbonsav-észterek közül megválasztott.

11. A 10. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben az aromás karbonsav-észterek adott esetben szubsztituált benzoésav és ftálsav 1–20 szénatomos alkil- vagy aril-észterei közül megválasztott.

12. A 11. igénypont szerinti katalizátorkomponensek, amelyekben az említett észterek 1–6 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-észterek.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkomponens, amelyben a di- vagy poliéterdonor és az észterdonor molaránya a 0,02–50 tartományba esik.

14. A 13. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben a di- vagy poliéterdonor és az észterdonor molaránya 0,1–30.

15. Az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkomponens, amely legalább egy titán-halogén kötést tartalmazó titánvegyületet és legalább két különböző elektrondonor vegyületet aktív formában lévő Mg-halogenid-hordozóra felvive tartalmaz.

16. A 15. igénypont szerinti katalizátorkomponens, amelyben a titánvegyület a $TiCl_4$ és $TiCl_3$ közül megválasztott.

17. Egy 1. igénypont szerinti szilárd katalizátorkomponens, amely gömb formájú, és fajlagos felülete (B. E. T. módszerrel meghatározva) 20–500 m^2/g , és az összporozítása (B. E. T. módszerrel meghatározva) nagyobb, mint 0,2 cm^3/g .

18. Katalizátor $CH_2=CHR$ olefinek polimerizációjára, ahol a képletben R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hidrokarbilcsoport, amely katalizátor a következők közötti reakció termékét tartalmazza:

(i) az 1–17. igénypontok bármelyike szerinti szilárd katalizátorkomponens; és

(ii) alkil-alumínium-vegyület.

19. A 18. igénypont szerinti katalizátor, amely továbbá egy külső elektrondonor vegyületet tartalmaz.

20. A 19. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a külső elektrondonor vegyület éterek, észterek, aminok, heterociklusos vegyületek és főleg 2,2,6,6-tetrametilpiperidin, ketonok és az (V) általános képletű 1,3-diéterek közül megválasztott, ahol

R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V és R^{VI} jelentése azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és hidrogénatomnak vagy 1–18 szénatomos szénhidrogéncsoportnak felelnek meg, továbbá

R^{VII} és R^{VIII} azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük a hidrogénatomot kivéve megegyezik az R^I – R^{VI} csoportok jelentésével;

egy vagy több R^I – R^{VIII} csoport ciklusos csoportot alkotva összekapcsolódhat, különösen előnyösek az olyan 1,3-diéterek, amelyekben R^{VII} és R^{VIII} jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoportok közül megválasztott.

21. A 19. igénypont szerinti katalizátor, amelyben az elektrondonor vegyület az $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ általános képletű szilíciumvegyületek közül megválasztott, ahol a és b 0–2 egész szám, c értéke 1–4 egész szám, és az (a+b+c) összeg 4-gyel egyenlő; R^5 , R^6 és R^7 jelentése 1–18 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport, amelyek adott esetben heteroatomokat tartalmaznak.

22. A 21. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a értéke 1, b értéke 1, és c értéke 2.

23. A 22. igénypont szerinti katalizátor, amelyben R^5 és/vagy R^6 jelentése 3–10 szénatomos elágazó láncú alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport, amelyek adott esetben heteroatomokat tartalmaznak, és R^7 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, előnyösen metilcsoport.

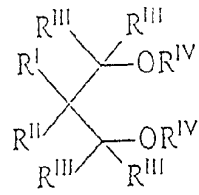
24. A 21. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a értéke 0, c értéke 3, és R^6 jelentése elágazó láncú alkil- vagy cikloalkilcsoport, és R^7 jelentése metilcsoport.

25. A 22. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a szilíciumvegyület a következő csoportból megválasztott: metil-ciklohexil-dimetoxi-szilán, difenil-dimetoxi-

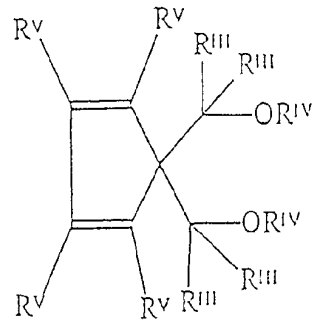
szilán, metil-(terc-butil)-dimetoxi-szilán, diciklopentil-dimetoxi-szilán, (2-etil-piperidinil)-(terc-butil)-dimetoxi-szilán, (2-etil-piperidinil)-hexil-dimetoxi-szilán, (3,3,3-trifluor-n-propil)-(2-etil-piperidinil)-dimetoxi-szilán, metil-(3,3,3-trifluor-n-propil)-dimetoxi-szilán.

26. Eljárás $CH_2=CHR$ olefinnek (ko)polimerizációjára, ahol a képletben R jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos hidrokarbilcsoport, *azzal jellemezve*, hogy az eljárást a következők közötti reakció termékét tartalmazó katalizátor jelenlétében hajtjuk végre:

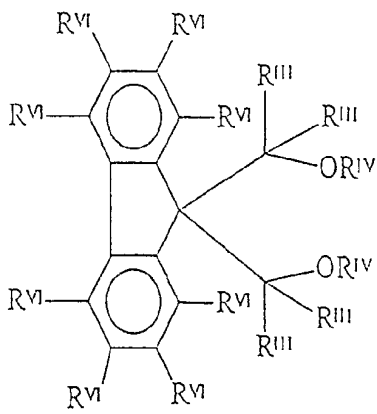
- (i) az 1–17. igénypontok bármelyike szerinti szilárd katalizátorkomponens;
- (ii) alkil-alumínium-vegyület; és
- (iii) adott esetben külső donor vegyület.



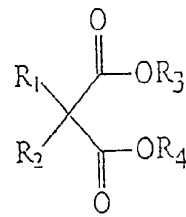
(I)



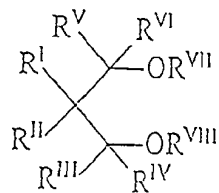
(II)



(III)



(IV)



(V)

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
Felelős vezető: Szabó Richárd osztályvezető
Windor Bt., Budapest