

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235157**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422857**

(51) Int.Cl.

C08F 210/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **15.09.2017**

(54) **Sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z alkoholami nienasyconymi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.03.2019 BUP 07/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

01.06.2020 WUP 06/20

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Opolski, Opole, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARZENA BIAŁEK, Opole, PL

JULIA FRYGA, Dobra, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

PL 235157 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów etyleny z alkoholami nienasyconymi, umożliwiającą otrzymanie materiałów o znacznej zawartości polarnego komonomery wbudowanego w sposób statystyczny do makrocząstecek wobec postmetalocenowych katalizatorów metaloorganicznych.

Poliolefiny należą do materiałów polimerowych o największej produkcji i zużyciu, ich produkcja w 2014 roku przekroczyła 130 mln ton. Jednak możliwości zastosowania tych polimerów są również ograniczone, między innymi przez brak grup funkcyjnych. Wprowadzenie do makrocząstecek polarnych grup funkcyjnych sprawia, że zmieniają się ich właściwości termiczne, reologiczne, morfologiczne i optyczne. Ponadto, obecność ugrupowań polarnych zwiększa powinowactwo do substancji barwiących oraz poprawia współmieszalność z innymi polimerami oraz środkami pomocniczymi podczas ich przetwórstwa (L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakala, L.-O. Pietilä „Molecular modeling of metallocene catalyzed copolymerization of ethylene with functional comonomers” Eur. Polym. J. 1999, 35, 1519–1528). Jednym ze sposobów otrzymywania polimerów funkcjonalizowanych grupami polarnymi jest bezpośrednia kopolimeryzacja olefin z komonomerami winylowymi zawierającymi grupę polarną w procesie kopolimeryzacji koordynacyjnej. Przy czym w literaturze znajduje się stosunkowo niewiele informacji na temat kopolimeryzacji etyleny i innych olefin z liniowymi alkoholami nienasyconymi, a aktywność stosowanych w tych reakcjach katalizatorów ulega, w porównaniu z aktywnością w homopolimeryzacji olefiny, znaczącemu zmniejszeniu po dodaniu polarnego komonomery. Ponadto istnieje tylko kilka katalizatorów, które dają polimer o dobrym wbudowaniu komonomery.

Z publikacji L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakala, L.-O. Pietilä „Molecular modeling of metallocene catalyzed copolymerization of ethylene with functional comonomers” w Eur. Polym. J. 1999, 35, 1519–1528 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etyleny z alkoholami nienasyconymi o różnej długości łańcucha oraz różniących się steryczną ochroną grup funkcyjnych (5-heksen-1-ol, 10-undeken-1-ol, 1,1-dimetyl-2-propen-1-ol, 1,1-di-*tert*-butyl-9-deken-1-ol) z udziałem katalizatora metalocenowego (n-BuCp)₂ZrCl₂/MAO. Próby kopolimeryzacji prowadzono w stalowym reaktorze o objętości 0,5 dm³ w n-heptanie lub w toluenie, w atmosferze azotu, w 60°C, przez 40 minut stosując ciśnienie etyleny równe 2,5 bara przy stosunku molowym aktywator/katalizator (Al/Zr) równym 4000. Do reaktora wprowadzano od 1 do 5 mmoli nienasyconego alkoholu. Aktywności układu katalitycznego, w zależności od rodzaju i ilości użytego komonomery, wynosiły od $9,8 \cdot 10^5$ do $38,8 \cdot 10^5$ g/(mol_{Zr} · h), i były znacząco niższe od aktywności układu katalitycznego w homopolimeryzacji etyleny wynoszącej $77,1 \cdot 10^5$ g/(mol_{Zr} · h). Wbudowanie polarnego komonomery w łańcuch polimerowy było bardzo małe, od ilości śladowych do 0,4%mol. Największym wbudowaniem charakteryzował się kopolimer otrzymany z 10-undeken-1-olem jako komonomerem. W zależności od rodzaju alkoholu nienasyconego i jego ilości wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej, masa molowa kopolimerów (M_w) wynosiła od $120 \cdot 10^3$ do $243 \cdot 10^3$ g/mol. Z tej samej pracy znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylen/10-undeken-1-ol z udziałem metalocenów (Ind)₂ZrCl₂, Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(MeInd)₂ZrCl₂ i Me₂Si(Me-4,5-BzInd)₂ZrCl₂ aktywowanych MAO (metyloaluminoksan). Kopolimeryzacje z ich udziałem prowadzono w taki sam sposób jak opisano wyżej, a stężenie komonomery w środowisku reakcji było równe 6,2 mmol/dm³ oraz 12,4 mmol/dm³. W pracy nie podano wbudowania komonomery i właściwości uzyskanych kopolimerów.

Z publikacji P. Aaltonen, G. Fink, B. Löfgren, J. Seppälä „Synthesis of hydroxyl group containing polyolefins with metallocene/methylaluminumoxane catalysts” w Macromolecules 1996, 29, 5255–5260 także znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etyleny z 10-undeken-1-olem przy udziale metalocenów (Ind)₂ZrCl₂, Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(MeInd)₂ZrCl₂ i Me₂Si(Me-4,5-BenzolInd)₂ZrCl₂ i metyloaluminoksanu (MAO) jako aktywatora. Reakcję kopolimeryzacji prowadzono w szklanym reaktorze o objętości 0,25 dm³, do którego wprowadzano kolejno toluen, komonomer, MAO, a następnie układ termostutowano i nasycano gazowym etylenem. Jako ostatni dodawano toluenowy roztwór metalocenu. Kopolimeryzację prowadzono stosując następujące warunki: [Zr] = $1,6 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³, Al/Zr = 4300, 25°C, ciśnieniem etyleny = 2 bary. Stężenie komonomery w środowisku reakcji zmieniano w zakresie od 0 do około 22 mmol/dm³. Dodanie komonomery do środowiska reakcji i wzrost jego stężenia, niezależnie od struktury zastosowanego metalocenu, skutkowało zmniejszeniem szybkości polimeryzacji. Zdolność wbudowania polarnego komonomery była wyraźnie związana ze strukturą metalocenu. Zawartość alkoholu w otrzymanych kopolimerach, wyznaczona metodą ¹H NMR, wahała się od 0,8 do 13,4% wagowych, przy czym największą zawartość komonomery miał kopolimer zsyntezowany z udziałem

tem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}-4,5\text{-BenzolInd})_2\text{ZrCl}_2$. Z wymienionej wyżej publikacji znany jest także sposób kopolimeryzacji etylenu z 10-undeken-1-olem, który wcześniej poddawano reakcji z nadmiarem MAO przez 5, 60 lub 300 minut. Kopolimeryzację prowadzono w temperaturze pokojowej z udziałem katalizatora $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Aktywność stosowanego katalizatora rosła z przedłużeniem czasu wstępnej reakcji komonomeru z MAO od $2,3 \cdot 10^6$ (5 minut) do $3,4 \cdot 10^6$ g/(mol_{Zr} · h) (300 minut), a jednocześnie malało wbudowanie komonomeru (z 4% wagowych uległo obniżeniu do 3,4% wagowych). Z publikacji K. Hakala, T. Helaja, B. Löfgren „Metallocene/methylaluminoxane-catalyzed copolymerizations of oxygen-functionalized long-chain olefins with ethylene” w J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 1966–1971 znany jest sposób otrzymywania kopolimeru etylenu z 10-undeken-1-olem przy udziale katalizatora metalocenowego $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Próby kopolimeryzacji prowadzono w metalowym reaktorze o pojemności 0,5 dm³, do którego w atmosferze azotu wprowadzano kolejno odpowiednią ilość toluenu, roztworu MAO i 10-undeken-1-olu (jego stężenie wynosiło 16,7, 33,3 i 50,0 mmol/dm³). Składniki mieszano przez 10 min minut i jednocześnie mieszanina reakcyjna była nasycana etylenem. Polimeryzację rozpoczynano dodając toluenowy roztwór metalocenu. Stężenie katalizatora metalocenowego w mieszaninie reakcyjnej było równe $1,7 \cdot 10^2$ mmol/dm³. Kopolimeryzację etylenu prowadzono pod ciśnieniem etylenu wynoszącym 1,5 lub 3 bary, w temperaturze 60°C, przez 20 minut. Ważnym parametrem procesu kopolimeryzacji był stosunek molowy Al/komonomer wynoszący 4,0. Aktywności układu katalitycznego w procesie kopolimeryzacji były znacząco niższe niż w homopolimeryzacji etylenu i wynosiły odpowiednio 2000–2700 kg/(mol_{Zr} · h) i 1200–2100 kg/(mol_{Zr} · h) w przypadku zastosowania ciśnienia etylenu równego 3,0 i 1,5 bara. Wbudowanie nienasyconego alkoholu w łańcuch polimerowy wynosiło od 0,7 do 3,6% mol i było największe, gdy zastosowano najwyższe stężenie komonomeru, 50,0 mmol/dm³, i ciśnienie etylenu 1,5 bara. Wagowo średnia masa molowa kopolimerów wynosiła $36 \cdot 10^3$ – $70 \cdot 10^3$ g/mol, a rozkład ich mas molowych (M_w/M_n) zawierał się w zakresie od 1,9 do 2,4. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się temperaturą topnienia o wartościach z przedziału 119–127°C.

Z publikacji L. Hou, W. Wang, J. Sheng, C. Liu „Synthesis and ¹³C-NMR analysis of an ethylene copolymer with 9-decen-1-ol” w RSC Adv. 2015, 5, 98929–98933 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 9-deken-1-olem, przy udziale katalizatorów tytanowych $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ i $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$ (katalizator CGC) oraz modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO) jako aktywatora. Kopolimeryzację etylenu z nienasyconym alkoholem prowadzono w reaktorze szklanym o objętości 250 cm³. Naczynie reakcyjne było przedmuchiwane gazowym azotem, a następnie napełniane gazowym etylenem (1 atm), po czym wprowadzano kolejno do niego toluen oraz założoną ilość komonomeru (z zakresu 0,5–2,7 mmola) i TIBA (TIBA-triizobutyloglin), stosowanego jako czynnik maskujący, w takiej ilości aby stosunek molowy TIBA/komonomer był równy 1,2. Całość mieszano przez 10 minut, po czym wprowadzano ustaloną ilość roztworu MAO i rozpuszczony wcześniej w toluenie związek metalu przejściowego w ilości 10 μmol (stosunek molowy aktywator/katalizator był równy 500). Kopolimeryzację prowadzono w temperaturze 24, 50 lub 80°C, przez 20 minut. W zależności od ilości 9-deken-1-olu wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej, aktywność układu katalitycznego $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2/\text{MAO}$ wynosiła 417–237 kg/(mol_{Ti} · h) w 25°C oraz 147–168 kg/(mol_{Ti} · h) w 50°C, natomiast aktywność układu CGC/MAO wynosiła 129–186 kg/(mol_{Ti} · h), 168–261 kg/(mol_{Ti} · h) oraz 300–648 kg/(mol_{Ti} · h) odpowiednio w 25, 50 i 80°C. Wbudowanie komonomeru w łańcuch polimerowy wynosiło od 1,6 do 13,6% mol, gdy kopolimeryzację prowadzono z udziałem $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ jako katalizatora oraz od 0,8 do 12,7% mol po zastosowaniu katalizatora CGC. Wagowo średnia masa molowa otrzymanych kopolimerów dla większości prób malała ze wzrostem stężenia komonomeru w środowisku reakcji i ze wzrostem temperatury reakcji. Dla kopolimerów otrzymanych w 25°C z udziałem $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ M_w wynosiła $343,3 \cdot 10^3$ – $147,1 \cdot 10^3$ g/mol, zaś po zastosowaniu CGC w tej samej temperaturze otrzymano kopolimery, których M_w mieściło się w zakresie $73,3 \cdot 10^3$ – $145,9 \cdot 10^3$ g/mol.

Z kolejnej pracy H. Hagihara, M. Murata, T. Uozum „Alternating copolymerization of ethylene and 5-hexen-1-ol with [ethylene(1-indenyl)(9-fluorenyl)]-zirconium dichloride/methylaluminoxane as the catalyst” w Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 353–357 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 5-heksen-1-olem z udziałem katalizatora metalocenowego $\text{Et}(\text{1-Ind})(\text{9-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Do kolby o objętości 300 cm³ wprowadzano w atmosferze azotu heksan (100 cm³) i AlMe_3 (23 cm³, 0,24 mola), po czym w temperaturze 0°C przez 1 h do roztworu dodawano 5-heksen-1-ol (56 cm³, 0,48 mola). Po 3 godzinach mieszania w temperaturze otoczenia usuwano rozpuszczalnik pod próżnią otrzymując monomer z zablokowanymi grupami -OH. Próby kopolimeryzacji prowadzono w reaktorze szklanym o objętości 50 cm³. Do naczynia reakcyjnego wprowadzano w temperaturze otoczenia kolejno roztwór MAO

w toluenie, 5-heksen-1-ol (wstępnie poddany reakcji z AlMe_3 w sposób opisany powyżej), AlMe_3 (stosowany podczas wybranych prób) oraz gazowy etylen. Kopolimeryzację rozpoczynano przez dodanie $\text{Et(1-Ind)(9-Flu)ZrCl}_2$ w postaci roztworu w toluenie. Kopolimeryzację prowadzono pod stałym ciśnieniem etylenu (0,1–1 atm), w temperaturze 20 lub 40°C, przez 0,25–24 godziny, przy stężeniu reagentów: $[\text{Zr}] = 1\text{--}1,67 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{MAO}] = 0,47\text{--}1,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{AlMe}_3] = 0\text{--}1,74 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{komonomer}] = 0,71\text{--}2,66 \text{ mol/dm}^3$. W zależności od zastosowanych warunków, ilość uzyskanego kopolimeru wyniosła od śladowych ilości do 0,65 g, gdy nie wprowadzano dodatkowej ilości AlMe_3 do środowiska reakcji, oraz od śladowych ilości do 2,44 g, gdy dodano AlMe_3 . Kopolimery otrzymane bez i z udziałem dodatkowego AlMe_3 różniły się wbudowaniem komonomeru (odpowiednio 8–12%mol i 18–50%mol) oraz masami molowymi (odpowiednio $13,9 \cdot 10^3\text{--}14,0 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$ oraz $1,0 \cdot 10^3\text{--}4,7 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$). Poli(etylen-ko-(5-heksen-1-ol)) zawierający 50%mol komonomeru charakteryzował się praktycznie przemianym ułożeniem jednostek monomerycznych.

Sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 5-heksen-1-olem wcześniej poddanym reakcji ze związkiem glinoorganicznym (AlMe_3 lub $\text{Al}(\text{iBu})_3$) z udziałem innego katalizatora metalocenowego, $\text{Me}_2\text{Si(Flu)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, znany jest z publikacji H. Hagihara, K. Tsuchihara, K. Takeuchi, M. Murata, H. Ozaki, T. Shiono „Copolymerization of ethylene or propylene with α -olefins containing hydroxyl groups with zirconocene/methylaluminoxane catalyst” w J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 52–58.

Z publikacji M. M. Marques, S. G. Correia, J. R. Ascenso, A. F. G. Ribeiro, P. T. Gomes, A. R. Dias, P. Foster, M. D. Rausch, J. C. W. Chien „Polymerization with TMA-protected polar vinyl comonomers. I. Catalyzed by group 4 metal complexes with η^5 -type ligands” w J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 2457–2469 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z nienasyconymi alkoholami, 5-heksen-1-olem i 10-undeken-1-olem, które wcześniej poddawano reakcji ze związkiem glinoorganicznym. Sprawdzono trzy sposoby ochrony grup funkcyjnych w monomerach polarnych: (I) do alkoholu w naczyniu Schlenka dodawano MAO w stosunku molowym 1 : 1 i prowadzono reakcję przez całą noc, (II) do alkoholu w tubie Schlenka dodawano AlMe_3 w stosunku molowym 1 : 1 i prowadzono reakcję przez całą noc, (III) AlMe_3 dodawano do roztworu alkoholu w reaktorze w stosunku molowym 1 : 1 i prowadzono reakcję przez 5 minut. Do kopolimeryzacji etylenu z alkoholami wykorzystano $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, $[\text{Cp}^*\text{Si(Me)}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiCl}_2$ i $(\text{Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ oraz MAO jako aktywator. W zależności od zastosowanego komonomeru, jego ilości, rodzaju katalizatora i metody ochrony grup funkcyjnych, aktywności układu katalitycznego oraz ilości wbudowanego komonomeru znacznie się różniły i wynosiły odpowiednio od 0 do $5,45 \cdot 10^3 \text{ kg/(mol}_M \cdot \text{h)}$ oraz od 0,1–10,0%mol. Bez względu na rodzaj zastosowanego nienasyconego alkoholu i rodzaj katalizatora, aktywność układu katalitycznego w reakcji kopolimeryzacji obniżała się wraz ze wzrostem ilości komonomeru wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej, a wzrastała zawartość komonomeru.

Z publikacji S. Fernandes, A. Soares, F. Lemos, M. A. N. D. A. Lemos, J. F. Mano, R. J. Maldanis, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, M. Marques „Copolymerization of ethylene/unsaturated alcohols using nickel catalysts: effect of the ligand on the activity and comonomer incorporation” w J. Organomet. Chem. 2005, 690, 895–909 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylen/5-heksen-1-ol oraz etylen/10-undeken-1-ol przy udziale kompleksów niklu z ligandami bis-iminowymi i metyloaluminoksanu (MAO) jako aktywatora. Kopolimeryzację prowadzono w temperaturze otoczenia, w 50 cm^3 toluenu, przez 180 lub 60 minut, stosując $[\text{E}] = 0,35 \text{ M}$, $[\text{Ni}] = 5 \text{ }\mu\text{M}$ lub $50 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{Al/Ni} = 12000$ lub 4000 oraz $[\text{alkohol nienasycony}] = 100\text{--}300 \text{ mM}$. Po wprowadzeniu do reaktora polarny monomer poddawano reakcji z AlMe_3 przez 5 minut, po czym wprowadzano aktywator MAO i kompleks niklu. Aktywność układów katalitycznych po wprowadzeniu do środowiska reakcji ulegała obniżeniu w porównaniu z ich aktywnością w homopolimeryzacji etylenu. W zależności od rodzaju alkoholu i struktury kompleksu wbudowanie komonomeru do makrocząsteczek kopolimeru znacząco się różniło. Większe ilości wbudowało się 10-undeken-1-olu (do około 9%mol) niż 5-heksen-1-olu (do około 2,5%mol), przy czym zawartość jednostek alkoholowych wzrastała ze wzrostem stężenia komonomeru w środowisku reakcji.

Z publikacji I. Matos, S. N. Fernandes, H-R. Liu, A. K. Tevtia, R. P. Singh, M. Lemos, F. Lemos, M. M. Marques „Copolymerization of ethylene with unsaturated alcohols and methylmethacrylate using a silylated a-diimine nickel catalyst: molecular modeling and photodegradation studies” w J. Appl. Polym. Sci. 2013, 129, 1820–1832 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylen/5-heksen-1-ol oraz etylen/10-undeken-1-ol przy udziale kompleksu niklu i MAO jako aktywatora. Kopolimeryzację prowadzono w 250 cm^3 naczyniu ciśnieniowym, do którego w atmosferze azotu wprowadzano 50 cm^3 toluenu i określoną ilość nienasyconego alkoholu, który poddawano reakcji *in situ* z AlMe_3 w stosunku molowym 1 : 1, roztwór nasycano etylenem, dodawano aktywator i ogrzewano do założonej temperatury. Po 15 minutach

do reaktora dodawano toluenowy roztwór kompleksu niklu. Aktywność układu katalitycznego w kopolimeryzacji etylenu z 5-heksen-1-olem wynosiła $0,015 \cdot 10^6$ – $0,373 \cdot 10^6$ g/(mol_{Ni} · [E] · h), a w kopolimeryzacji etylenu z 10-undeken-1-olem $0,02 \cdot 10^6$ – $18,09 \cdot 10^6$ g/(mol_{Ni} · [E] · h). Były one znacząco niższe w porównaniu do aktywności układu katalitycznego w homopolimeryzacji etylenu równej $60,58 \cdot 10^6$ g/(mol_{Ni} · [E] · h). Wbudowanie polarnego komonomera w łańcuch polimerowy wynosiło 0,49–2,50% mol, gdy kopolimeryzację prowadzono z udziałem 5-heksen-1-olu jako komonomera, oraz 0,42–4,32% mol po zastosowaniu 10-undeken-1-olu. Aktywność układu katalitycznego malała, natomiast ilość wbudowanego komonomera rosła ze wzrostem stężenia alkoholu w środowisku reakcji.

Z publikacji X. Zhang, S. Chen, H. Li, Z. Zhang, Y. Lu, C. Wu, Y. Hu „Highly active copolymerization of ethylene with 10-undecen-1-ol using phenoxy-based zirconium/methylaluminoxane catalysts” w J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 5944–5952 znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 10-undeken-1-olem wobec katalizatorów postmetalocenowych, to jest bis(fenoksy-iminowego) kompleksu cyrkonu bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-CH=NC₆H₅]₂ZrCl₂ oraz bis(fenoksy-ketiminowych) kompleksów cyrkonu bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-PhC=NC₆H₅]₂ZrCl₂ i bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂ZrCl₂ aktywowanych MAO. Do reaktora o objętości 250 cm³ wprowadzano toluen i w założonej temperaturze z zakresu 25–75°C nasycano etylenem, a następnie dodawano 10-undeken-1-ol ($2 \cdot 10^{-2}$ – $16 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) i równomolową ilość Al(*i*Bu)₃. Kopolimeryzację rozpoczynano dodając aktywator MAO oraz toluenowy roztwór kompleksu cyrkonu i prowadzono przez 5–10 minut. Aktywności układów katalitycznych w procesie kopolimeryzacji etylenu mieściły się w zakresie $23,2 \cdot 10^6$ – $7,26 \cdot 10^6$ g/(mol_{Zr} · h). Wbudowanie komonomera w łańcuch polimerowy wynosiło 0,48–0,96% wagowych, gdy kopolimeryzację prowadzono z udziałem bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-CH=NC₆H₅]₂ZrCl₂, 0,78–1,32% wagowych po zastosowaniu bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-PhC=NC₆H₅]₂ZrCl₂, natomiast w przypadku kopolimeryzacji katalizowanej bis[(3-^tBu-C₆H₃-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂ZrCl₂ otrzymano kopolimer o zawartości 1,48–8,15% wagowych komonomera. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się temperaturą topnienia o wartościach w zakresie 120–132°C i masami molowymi 3000–68400 g/mol.

Z kolejnej publikacji X. Zhang, S. Chen, H. Li, Z. Zhang, Y. Lu, C. Wu, Y. Hu „Copolymerization of ethylene and polar comonomers with bis(phenoxyketimine) group IV complexes: effects of the central metal properties” w J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 59–68 znane jest zastosowanie bis(fenoksy-ketiminowego) kompleksu cyrkonu bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂ZrCl₂ i tytanu bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂TiCl₂ aktywowanych MAO do syntezy kopolimerów etylenu z 10-undeken-1-olem oraz etylenu z 5-heksen-1-olem. Reakcje kopolimeryzacji prowadzono w 250 cm³ szklanym reaktorze pod ciśnieniem atmosferycznym etylenu. Przed rozpoczęciem polimeryzacji do reaktora wprowadzano kolejno toluen, który w założonej temperaturze reakcji (0–75°C) nasycano etylenem, nienasycony alkohol ($4 \cdot 10^{-2}$ – $12 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) i Al(*i*Bu)₃ w stosunku molowym do alkoholu 1 : 1. Kopolimeryzację rozpoczynano dodając aktywator MAO oraz toluenowy roztwór kompleksu cyrkonu i prowadzono przez 10 minut. Aktywność bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂ZrCl₂/MAO w procesie kopolimeryzacji etylenu mieściła się w zakresie $12,7 \cdot 10^6$ – $6,84 \cdot 10^6$ g/(mol_{Zr} · h), a aktywność bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂TiCl₂/MAO $2,23 \cdot 10^6$ – $0,732 \cdot 10^6$ g/(mol_{Ti} · h). Wbudowanie komonomera w łańcuch polimerowy wynosiło 5,6–0,1% wagowych, gdy kopolimeryzację prowadzono z udziałem bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂ZrCl₂ oraz 6,2–0,4% wagowych po zastosowaniu bis[(3,5-di-^tBu-C₆H₂-2-O)-PhC=N(2-F-C₆H₄)]₂TiCl₂. Generalnie kopolimery etylen/10-undeken-1-ol miały większą zawartość komonomera niż kopolimery etylen/5-heksen-1-ol.

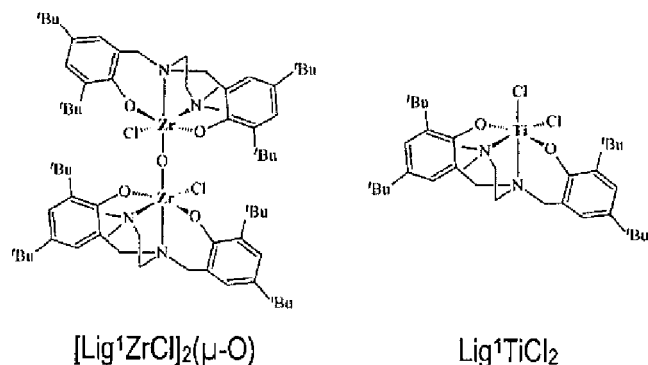
Znany jest również sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 9-deken-1-olem z udziałem kompleksów tytanu z trójdonorowymi ligandami typu [ONX], gdzie X jest donorowym atomem siarki, tlenu, azotu lub fosforu, i modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO) jako aktywatora (Z. Chen, J.-F. Li, W.-J. Tao, X.-L. Sun, X.-H. Yang, Y. Tang „Copolymerization of ethylene with functionalized olefins by [ONX] titanium complexes” *Macromolecules* 2013, 46, 2870–2875). Do kolby wprowadzano toluen (50 cm³), nasycano go etylenem w temperaturze polimeryzacji (0–60°C), a następnie dodawano MMAO i komonomer (5–10 mmol) wcześniej poddany reakcji z Al(*i*Bu)₃ w stosunku molowym 1 : 1,2 w -20°C przez 24 godziny. Po dziesięciu minutach mieszania rozpoczynano kopolimeryzację wprowadzając roztwór kompleksu tytanu w dichlorometanie (3,5–0,1 μmol). Kopolimeryzację prowadzono przez 2–60 minut. Otrzymano kopolimery o zawartości polarnego komonomera od 1,4 do 8,8% mol, a aktywność katalizatorów wyniosła od $0,3 \cdot 10^6$ do $130 \cdot 10^6$ g/(mol_{Ti} · h). Wagowo średnia masa molowa kopolimerów zawierała się w zakresie od $23,8 \cdot 10^4$ do $1,4 \cdot 10^4$ g/mol.

Z kolejnej publikacji znany jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z 9-deken-1-olem (z grupami -OH chronionymi przez $\text{Al}(\text{iBu})_3$) o zawartości polarnego komonomera od 3,4 do 11,2%mol z udziałem kompleksów tytanu z trójdonorowymi ligandami typu [ONS] i MMAO jako aktywatora (X.-H. Yang, C.-R. Liu, C. Wang, X.-L. Sun, Y.-H. Guo, X.-K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, Y. Tang „[O-NS^R]^RTiCl₃-catalyzed copolymerization of ethylene with functional olefins” w *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8099–8102).

Znane są również prace dotyczące sposobu otrzymywania kopolimerów innych olefin z alkoholami nienasyconymi. Są to kopolimery propylenu z 10-undeken-1-olem, 5-heksen-1-olem, 2-metyl-3-buten-1-olem, 12-trideken-2-olem, 2,2-dimetyl-3-(1,1-dimetyletyl)-11-dodeken-3-olem zsyntezowane z udziałem katalizatora metalocenowego $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (K. Hakala, B. Löfgren, T. Helaja „Copolymerization of oxygen-functionalized olefins with propylene using metallocene/methylaluminoxane catalysts” *Eur. Polym. J.* 1998, 34, 1093–1097), kopolimer 1-heksenu z 5-heksen-1-olem otrzymany z udziałem katalizatora metalocenowego $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (A. Hanifpour, N. Bahri-Laleh, M. Nekoomanesh-Haghighi, M. Karimi „Study on unsaturated structure and tacticity of poly1-hexene and new copolymer of 1-hexene/5-hexene-1-ol prepared by metallocene catalyst” *J. Organometal. Chem.* 2016, 819, 103–108), kopolimery propylenu z 5-heksen-1-olem i 10-undeken-1-olem (z grupami polarnymi chronionymi przez związek glinoorganiczny) powstałe z udziałem katalizatora metalocenowego $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}/\text{BHT}$ (B. O. Nyangoye, T. Li, L. Chen, Z. Cai „Reactivity comparison of 1-alkenols and higher 1-alkenes in copolymerization with propylene using an isospecific zirconocene-MMAO catalyst” *Polymers* 2015, 7, 2009–2016).

Znane jest zastosowanie kompleksów cyrkonu i tytanu z ligandem amino-bis(fenolanowym) z dodatkowym donorem w ramieniu bocznym w homopolimeryzacji olefin oraz kopolimeryzacji etylenu z wyższymi 1-olefinami („Polypropylene and Poly(ethylene-co-1-octene) Effective Synthesis with Diamine-bis(phenolate) Complexes. Effect of Complex Structure on Catalyst Activity and Product Microstructure” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2017, 55, 2467–2476, „Synthesis, characterization and catalytic properties for olefin polymerization of two new dimeric zirconium(IV) complexes having diamine-bis(phenolate) and chloride ligands” *Appl. Catal. A: Gen.* 2015, 503, 26–33, „Novel diamine-bis(phenolate) Ti(IV) complexes – tuning the complex structure to control catalytic properties in α -olefin polymerization” *Appl. Catal. A: Gen.* 2016, 525, 137–144).

Z przeglądu danych literaturowych i patentowych wynika, że nieznane jest dotąd wykorzystanie kompleksów metali przejściowych z ligandem amino-bis(fenolanowym) z dodatkowym donorem w ramieniu bocznym, w syntezie kopolimerów alkoholi nienasyconych z olefinami. Nie jest zatem znany sposób otrzymywania takich kopolimerów w reakcji z udziałem diaminobis(fenolanowych) kompleksów metali przejściowych grupy 4 układu okresowego (Zr, Ti).



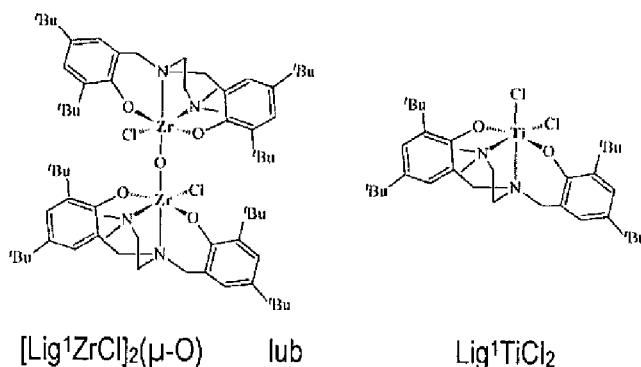
Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania kopolimerów etylenu z alkoholami nienasyconymi o znacznym wbudowaniu polarnego komonomera i o aktywności porównywalnej lub większej niż w homopolimeryzacji etylenu, wobec katalizatorów metaloorganicznych z grupy postmetalocenowych.

Okazało się, że możliwe jest otrzymanie kopolimerów o dużej zawartości polarnego komonomera, charakteryzujących się niższą temperaturą topnienia i niższą krystalicznością w stosunku do polietylenu otrzymanego w tych samych warunkach, w procesie niskociśnieniowej kopolimeryzacji etylenu z alkoholami nienasyconymi typu $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, bez istotnej straty lub z jednoczesnym zwiększeniem aktywności katalizatora w porównaniu z jego aktywnością w homopolimeryzacji etylenu wobec katalizatorów metaloorganicznych z grupy postmetalocenowych.

Proces kopolimeryzacji prowadzi się w warunkach beztlenowych, przepuszczając etylen przez bezwodny i odtleniony rozpuszczalnik alifatyczny, zawierający rozpuszczony w nim alkohol nienasycony poddany wcześniej reakcji ze związkiem glikoorganicznym AlR_3 (R – grupa alkilowa) w celu ochrony grup funkcyjnych, w obecności kompleksu metalu przejściowego i aktywatorów, po czym zamyka się dopływ etylenu, ciśnienie w reaktorze redukuje się do ciśnienia atmosferycznego, a produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.

Istota sposobu według wynalazku charakteryzuje się tym, że przez roztwór zawierający:

- bezwodny rozpuszczalnik alifatyczny lub aromatyczny,
- 0,005–0,2 mol/dm³ osuszonego komonomeru – nienasyconego alkoholu C₄–C₁₆ poddanego w warunkach beztlenowych reakcji ze związkiem glikoorganicznym AlR_3 , gdzie R – grupa alkilowa, w bezwodnym, odtlenionym rozpuszczalniku alifatycznym lub aromatycznym,
- katalizator postmetalocenowy w ilości 0,005–0,9 mmol_{Zr(Ti)}/dm³:



- aktywator glinowy – AlR_3 , gdzie R – grupa alkilowa,
- aktywator borowy w rozpuszczalniku,

przez 5–120 minut przepuszcza się etylen w temperaturze 25–80°C pod ciśnieniem etylenu 0,1–1,0 MPa.

Korzystne jest, jeżeli jako komonomer stosuje się alkohol nienasycony typu $CH_2=CH(CH_2)_nOH$ (gdzie n = 8, 9, 4).

Korzystne jest, jeżeli katalizator postmetalocenowy stosuje w ilości 0,05–0,6 mmol_{Zr(Ti)}/dm³.

Korzystne jest, jeżeli aktywator borowy stosuje się w stosunku molowym do katalizatora postmetalocenowego jak 1–2 : 1.

Korzystne jest, jeżeli jako rozpuszczalnik aktywatora borowego stosuje się odtleniony, bezwodny toluen.

Korzystne jest jeżeli aktywator glinowy stosuje się w stosunku molowym do katalizatora od 5 : 1 do 50 : 1.

Korzystne jest, jeżeli reakcję komonomeru z AlR_3 prowadzi się w heksanie.

Korzystne jest, jeżeli jako związek glikoorganiczny stosuje się $Al(iBu)_3$.

Korzystne jest, jeżeli reakcję komonomeru ze związkiem glikoorganicznym prowadzi się przez 5–60 minut przy stosunku molowym alkohol : Al jak 1 : 1–2.

Korzystne jest, jeżeli produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.

Korzystne jest, jeżeli produkt kopolimeryzacji kilkakrotnie przemycza się roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się znacznym stopniem wbudowania alkoholu nienasyconego oraz wykazują wyraźnie niższą temperaturę topnienia i krystaliczność w porównaniu z tymi wartościami charakterystycznymi dla polietylenu otrzymanego w tych samych warunkach.

Szczególną zaletą katalizatora cyrkonowego jest jego znacznie większa aktywność w kopolimeryzacji etylenu z alkoholem w porównaniu do aktywności w homopolimeryzacji etylenu. Zwykle występuje zależność odwrotna – spadek aktywności katalizatora po dodaniu komonomeru – alkoholu.

Przykład 1

Kopolimeryzację etylenu z 9-deken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm³, z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm³ bezwodnego heksanu,

- 0,3 mmol aktywatora glinowego – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się 6,75 mmol (1,24 cm³) 9-deken-1-olu osuszonego nad sitami molekularnymi, po czym mieszając wkrapla się 6,75 mmol (6,75 cm³) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut w atmosferze argonu,
- 0,02 mmol roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w 3 cm³ bezwodnego toluenu,
- 0,03 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm³ bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem etylenu 0,3 MPa, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się 2,437 g produktu w postaci białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora 371 kg/(mol_{Zr} · h)), o temperaturze topnienia 113,8°C i krystaliczności 46,0%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 127,9^\circ\text{C}$; $\chi = 79,4\%$), natomiast aktywność katalizatora jest wyższa niż w homopolimeryzacji etylenu w identycznych warunkach (68,4 kg/(mol_{Zr} · h)). Wbudowanie komonomeru oznaczone na podstawie ¹³C NMR wynosi 7,2% mol (30,1% wagowych).

Przykład 2

Kopolimeryzację etylenu z 9-deken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm³, z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm³ bezwodnego heksanu,
- 0,15 mmol aktywatora glinowego – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się 6,75 mmol (1,24 cm³) osuszonego nad sitami molekularnymi 9-deken-1-olu, po czym mieszając wkrapla się 8,45 mmol (8,45 cm³) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,
- 0,01 mmol roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w 1,5 cm³ bezwodnego toluenu,
- 0,015 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 2 cm³ bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem etylenu 0,5 MPa, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się 2,441 g produktu (co odpowiada aktywności katalizatora 723 kg/(mol_{Zr} · h)) w postaci białego proszku, o temperaturze topnienia 119,3°C i krystaliczności 61%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 127,9^\circ\text{C}$; $\chi = 79,4\%$).

Przykład 3

Kopolimeryzację etylenu z 9-deken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm³, z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm³ bezwodnego heksanu,
- $3 \cdot 10^{-3}$ mola aktywatora – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się 6,75 mmol (1,24 cm³) osuszonego nad sitami molekularnymi 9-deken-1-olu, po czym mieszając wkrapla się 8,44 mmol (4,45 cm³) 1,9 M roztworu AlEt_3 w toluenie oraz 2,3 cm³ suchego toluenu. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,
- 0,02 mmola roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w 3 cm³ bezwodnego toluenu,
- 0,03 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm³ bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem etylenu 0,3 MPa, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się 0,409 g białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora 61,5 kg/(mol_{Zr} · h)),

o temperaturze topnienia $111,2^{\circ}\text{C}$ i krystaliczności 43%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 127,9^{\circ}\text{C}$; $\chi = 79,4\%$). Wbudowanie komonomeru oznaczone na podstawie ^{13}C NMR wyniosło 4,2%mol (19,5% wagowych).

Przykład 4

Kopolimeryzację etylenu z 10-undeken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm^3 , z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm^3 bezwodnego heksanu,
- 0,15 mmol aktywatora – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 , zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się 6,75 mmol ($1,36\text{ cm}^3$) osuszonego nad sitami molekularnymi 10-undeken-1-olu, po czym mieszając wkrapla się 8,45 mmol ($8,45\text{ cm}^3$) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,
- 0,01 mmol roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w $1,5\text{ cm}^3$ bezwodnego toluenu,
- 0,015 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 2 cm^3 bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem etylenu 0,3 MPa, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się 2,968 g białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora $890\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$), o temperaturze topnienia $114,9^{\circ}\text{C}$ i krystaliczności 54%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 127,9^{\circ}\text{C}$; $\chi = 79,4\%$). Wbudowanie komonomeru oznaczone na podstawie ^{13}C NMR wyniosło 4,7%mol (23,0% wagowych).

Przykład 5

Kopolimeryzację etylenu z 5-heksen-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm^3 , z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm^3 bezwodnego heksanu,
- 0,3 mmol aktywatora – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 , zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się 6,75 mmol ($0,8\text{ cm}^3$) osuszonego nad sitami molekularnymi 5-heksen-1-olu, po czym mieszając wkrapla się 8,45 mmol ($8,45\text{ cm}^3$) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,
- 0,02 mmol roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w 3 cm^3 bezwodnego toluenu,
- 0,03 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm^3 bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem etylenu 0,3 MPa, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się 0,091 g białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora $13,7\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$), o temperaturze topnienia $119,2^{\circ}\text{C}$ (na krzywej DSC jest obecny dodatkowy, niewielki pik topnienia z minimum przy $127,8^{\circ}\text{C}$). Wbudowanie komonomeru oznaczone na podstawie ^{13}C NMR wyniosło 4,6%mol (14,6% wagowych).

Przykład 6

Kopolimeryzację etylenu z 9-deken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm^3 , z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm^3 bezwodnego heksanu,
- 0,3 mmol aktywatora – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 , zanurzonej w łaźni olejowej, wprowadza się 6,75 mmol ($1,24\text{ cm}^3$) osuszonego nad sitami molekularnymi 9-deken-1-olu, po czym mieszając wkrapla się 8,45 mmol ($8,45\text{ cm}^3$) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,

- 0,02 mmola roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{TiCl}_2$ w 3 cm^3 bezwodnego toluenu,
- 0,03 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm^3 bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem etylenu $0,3\text{ MPa}$, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się $0,101\text{ g}$ białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora $15,2\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$), o temperaturze topnienia $115,6^\circ\text{C}$ i krystaliczności 53%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 130,3^\circ\text{C}$; $\chi = 66,1\%$).

Przykład 7

Kopolimeryzację etylenu z 10-undeken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm^3 , z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

- 75 cm^3 bezwodnego heksanu,
- 0,3 mmol aktywatora – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 , zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się $6,75\text{ mmol}$ ($1,36\text{ cm}^3$) 10-undeken-1-olu osuszonego nad sitami molekularnymi, po czym mieszając wkrapla się $8,45\text{ mmol}$ ($8,45\text{ cm}^3$) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut, w atmosferze argonu,
- 0,02 mmol roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{TiCl}_2$ w 3 cm^3 bezwodnego toluenu,
- 0,03 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm^3 bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem etylenu $0,3\text{ MPa}$, przez 20 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się $0,118\text{ g}$ produktu (co odpowiada aktywności $17,7\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$), o temperaturze topnienia $115,6^\circ\text{C}$ i krystaliczności 49%. Wartości te są niższe w porównaniu do czystego PE (odpowiednio $T_m = 130,3^\circ\text{C}$; $\chi = 66,1\%$), natomiast aktywność katalizatora jest porównywalna z jego aktywnością w homopolimeryzacji etylenu w identycznych warunkach ($20,6\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$).

Przykład 8

Kopolimeryzację etylenu z 9-deken-1-olem prowadzi się w szklanym reaktorze o pojemności 500 cm^3 , z płaszczem grzewczo-chłodzącym, wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do reaktora kolejno wprowadza się:

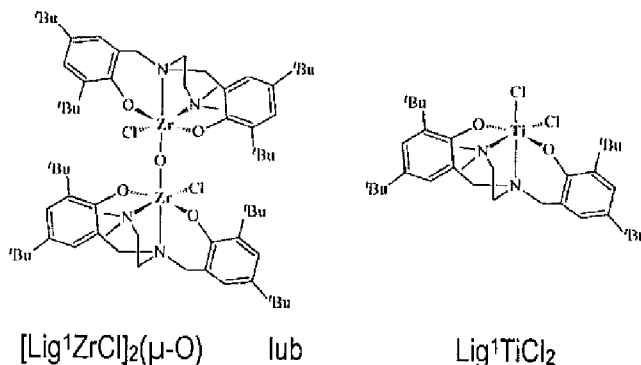
- 75 cm^3 bezwodnego heksanu,
- 0,75 mmola aktywatora glinowego – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,
- komonomer z grupą ochronną, przygotowany w następujący sposób: do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 , zanurzonej w łaźni olejowej wprowadza się $6,75\text{ mmol}$ ($1,24\text{ cm}^3$) 9-deken-1-olu osuszonego nad sitami molekularnymi, po czym mieszając wkrapla się $6,75\text{ mmol}$ ($6,75\text{ cm}^3$) 1 M roztworu $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ w heksanie. Reakcję prowadzi się przez 10 minut w atmosferze argonu,
- 0,05 mmola roztworu katalizatora $\text{Lig}^1\text{ZrCl}_2(\mu\text{-O})$ w 3 cm^3 bezwodnego toluenu,
- 0,075 mmol aktywatora borowego – $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ w 4 cm^3 bezwodnego toluenu.

Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem etylenu $0,3\text{ MPa}$, przez 6 minut. Po upływie założonego czasu reakcji odcina się dopływ etylenu do reaktora. Reaktor schładza się do temperatury otoczenia i odgazowuje. Otrzymany produkt polimerowy dwukrotnie przemywa się 3% roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem. Odfiltrowany stały produkt suszy się do stałej masy. Otrzymuje się $3,950\text{ g}$ produktu w postaci białego proszku (co odpowiada aktywności katalizatora $790\text{ kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z alkoholami nienasyconymi, **znamienny tym**, że przez roztwór zawierający:
 - bezwodny rozpuszczalnik alifatyczny lub aromatyczny,

- 0,005–0,2 mol/dm³ osuszonego komonomeru – nienasyconego alkoholu C₄–C₁₆ poddanego w warunkach beztlenowych reakcji ze związkiem glinoorganicznym AlR₃, gdzie R – grupa alkilowa, w bezwodnym, odtlenionym rozpuszczalniku alifatycznym lub aromatycznym,
- katalizator postmetalocenowy w ilości 0,005–0,9 mmol_{Zr(Ti)}/dm³:



- aktywator glinowy – AlR₃, gdzie R – grupa alkilowa,
 - aktywator borowy w rozpuszczalniku,
- przez 5–120 minut przepuszcza się etylen w temperaturze 25–80°C pod ciśnieniem etylenu 0,1–1,0 MPa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako komonomer stosuje się alkohol nienasycony typu CH₂=CH(CH₂)_nOH (gdzie n = 8, 9, 4).
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator postmetalocenowy stosuje w ilości 0,05–0,6 mmol_{Zr(Ti)}/dm³.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywator borowy stosuje się w stosunku molowym do katalizatora postmetalocenowego jak 1–2 : 1.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik aktywatora borowego stosuje się odtleniony, bezwodny toluen.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywator glinowy stosuje się w stosunku molowym do katalizatora od 5 : 1 do 50 : 1.
 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję komonomeru z AlR₃ prowadzi się w heksanie.
 8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek glinoorganiczny stosuje się Al(*i*Bu)₃.
 9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję komonomeru ze związkiem glinoorganicznym prowadzi się przez 5–60 minut przy stosunku molowym alkohol : Al jak 1 : 1–2.
 10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.
 11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt kopolimeryzacji kilkakrotnie przemywa się roztworem HCl w metanolu, a następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.