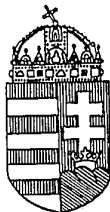


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 739 B

(21) A bejelentés száma: 414/87
(22) A bejelentés napja: 1986. 12. 11.
(30) Elsőbbségi adatok:
808 419 1985. 12. 12. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 86/02667
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 87/03604

(51) Int. Cl.⁵

C 08 F 4/64

C 08 F 4/68

C 08 F 4/70

C 08 F 10/02

(40) A közzététel napja: 1988. 09. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 05. 28. SZKV 93/05

(72) Feltaláló:

Turner, Howard William, Webster, Texas (US)

(73) Szabadalmas:

Exxon Chemical Patents Inc., Baytown, Texas
(US)

(74) Képviseelő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás olefinpolimerizációs katalizátor előállítására és ennek alkalmazása**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárással olefinpolimerizációnál alkalmazható, egykomponensű katalizátorokat állítanak elő legalább egy metallocénből és alumoxán ve-

gyületből oly módon, hogy alumoxán vegyületet és metallocént (12–100):1 közötti mólarányban reagáltatnak.

A találmány szerinti eljárással előállított új katalizátor olefinek polimerizálására és kopolimerizálására alkalmazható és különösen előnyös etilén polimerizálására és etilén és három vagy több szénatomos 1-olefinek, mint például propilén, izobutén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén és 1-oktén; diének, mint például butadién, 1,7-oktadién, 1,4-hexadién vagy gyűrűs olefinek, mint például norbornén kopolimer izolálására. A találmány szerinti eljárással előállított, átmenetifémet tartalmazó, új készítmény olefinpolimerizációs katalizátorként alkalmazható. Előnye, hogy alkalmazásakor fémorganikus kokatalizátorok egyidejű alkalmazására nincs szükség. A találmány tárgya az új készítmény előállítására szolgáló eljárás, valamint eljárás etilén polimerizálására és etilén és 1-olefinek vagy diolefinek kopolimerizálására az új, átmenetifémet tartalmazó, metallocén és alumoxán reagáltatásával előállított katalizátor jelenlétében.

A technika állása szerint az etilént és az 1-olefineket szénhidrogénekben oldhatatlan átmenetifém-vegyületeket és alkil-alumínium-vegyületeket tartalmazó katalizátor-rendszerek jelenlétében polimerizálják vagy kopolimerizálják. A közelmúltban olyan aktív, homogén katalizátor-rendszereket találtak hasznosnak az etilén polimerizációs reakciójában, amelyek bisz(ciklopentadienil)-títán-dialkilt vagy bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dialkilt, egy alumínium-trialkilt-vegyületet és vizet tartalmaznak. Az ilyen katalizátor-rendszerek általában „Ziegler-típusú katalizátorokként” ismertek.

A 2 608 863 számú NSZK-beli szabadalmi bejelentésben etilén polimerizációját ismertetik bisz(ciklopentadienil)-títán-dialkilt, alumínium-trialkilt és vizet tartalmazó katalizátor-rendszer alkalmazásával.

A 2 608 933 számú NSZK-beli szabadalmi bejelentésben cirkónium-metallocéneket, alumínium-trialkilt kokatalizátort és vizet tartalmazó etilén polimerizációs katalizátorokat ismertetnek. Cirkónium metallocéneket (ciklopenta-dienil)_nZrY_{4-n} általános képletű vegyületeket alkalmaznak, mely képletben n értéke 1 és 4 közötti szám, Y jelentése -R, -CH₂AlR₂, -CH₂CH₂AlR₂ és -CH₂CH(AlR₂)₂, ahol R jelentése alkil- vagy metalloalkil csoport.

A 0 035 242 számú európai szabadalmi bejelentésben etilén és ataktikus propilén polimerek előállítását ismertetik halogénmentes Ziegler-katalizátor-rendszer alkalmazásával. A katalizátor-rendszer

1. egy (ciklopentadienil)_nMeY_{4-n} általános képletű ciklopentadienil vegyületből, mely általános képletben n értéke 1 és 4 közötti egész szám, Me jelentése átmenetifém, előnyösen cirkónium, Y jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkil- vagy metalloalkil-csoport vagy egy -CH₂AlR₂, CH₂CH₂AlR₂ és CH₂CH(AlR₂)₂ általános képletű csoport, ahol R jelentése 1-5 szénatomos alkil- vagy metalloalkil csoport, továbbá

2. egy alumoxánból áll.

Metallocénből és alumoxánból álló homogén katalizátor-rendszerekre vonatkozó további ismereteket tartalmaznak az Exxon Research and Engineering Company következő szabadalmi:

0 069 951 sz. európai szabadalmi bejelentés, Kaminsky és mtsai., a

4 404 344 sz. egyesült államokbeli szabadalom (1983. szeptember 13.) Sinn és mtsai., a

5 697 308 sz. egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés (elsőbbsége: 1985. február 1.), az

501 588 sz. egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés (elsőbbsége: 1983. május 27.), a

728 111 sz. egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés (elsőbbsége: 1985. április 29.), az

501 740 sz. egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés (elsőbbsége: 1983. június 6.).

Ugyancsak alumoxán-metallocén katalizátorrendszereket ismertetnek az alábbi irodalmi helyeken is:

15 - 4 564 647, 4 452 199, 4 530 914 és 4 404 344 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban metallocén/alumoxán katalizátort tartalmazó katalizátor-rendszereket ismertetnek, amelyekben az Al/metallocén mólarány (2000-50 000): 1 közötti érték,

20 - 0 129 368 számú európai szabadalmi leírásban szintén metallocén katalizátorrendszert ismertetnek, amely kokatalizátorként alumoxánt tartalmaz, az Al/metallocén arány 50 000: 1.

25 - A 2 608 863 számú német szabadalmi leírásban metallocént és trialkil-alumínium vegyületét tartalmazó vizes katalizátorrendszert ismertetnek, az Al/metallocén mólarány 10 000: 1.

30 - A 64 108 610 számú japán KOKAI szabadalmi leírásban hordozóra felvitt metallocént és alumoxán kokatalizátort tartalmazó katalizátorokat ismertetnek.

35 - W. Kaminsky és mtsai (Macro Florence Preprints 2. kötet, 59-62. oldal, 1980) nagy aktivitású katalizátorrendszert írnak le, ahol az alumoxán kokatalizátor és metallocén közötti mólarány 1000: 1 feletti érték.

40 A fenti irodalmi helyek mindegyikében tehát az alumoxánt és metallocént egymáshoz viszonyított igen nagy mólarányban alkalmazzák, továbbá az alumoxán mindig külön komponensként, kokatalizátor formájában van jelen.

45 A metallocént és alumoxidot tartalmazó homogén katalizátorrendszerek előnye, hogy az etilén polimerizációjában aktivitásuk nagyon nagy. Egy másik jelentős előnyük, hogy a szokványos heterogén Ziegler-katalizátorok jelenlétében előállított olefin polimerektől eltérően az ilyen homogén katalizátorok jelenlétében előállított polimerekben láncvégi telítettség van. Hátrányos viszont, hogy a katalizátorokban az alumoxán:metallocén arány igen magas, például 1000: 1, vagy még ennél is nagyobb, egészen 10⁶: 1 is lehet. Az ilyen tetemes mennyiségű alumoxán jelenléte miatt a kapott polimer terméket a nemkívánatos alumínium eltávolítása céljából tisztítani kell. A homogén katalizátor-rendszer alkalmazásának további hátránya - mely hátrányos vonások a heterogén, hagyományos, Ziegler-típusú katalizátoroknál is megvannak - az is, hogy az egyes katalizátor komponensek betáplálására a polimerizációs reaktorba összetett katalizátor betápláló

rendszerre van szükség. Az ilyen rendszerek harmadik hátrányos vonásaként megemlítjük, hogy az alumoxán igen drága.

Fenti hátrányok kiküszöbölése céljából olyan metallocén alapú katalizátorokra van szükség, amelyek olefinek polimerizációjának gyakorlati megvalósításában is alkalmazhatók, és melyekben az alumínium: átmenetifém arány kedvezőbb tartományban van. Továbbá követelmény, hogy ezek a polimerizációs katalizátorok kokatalizátor alkalmazása nélkül is használhatók legyenek. Ezáltal csökkenti lehet a polimerizációs reaktorokban a katalizátor betáplálási helyek számát.

A találmányunk szerinti eljárással metallocénból és alumoxánból előállított reakciótermék hasznos olefin-polimerizációs katalizátor, különösen előnyösen alkalmazható kis-, közepes- és nagysűrűségű polietilén előállítására, valamint 3–18 szénatomos vagy ennél több szénatomos alfa-olefinek és 18 szénatomosnál kisebb, vagy adott esetben ennél nagyobb szénatomszámú diolefinek kopolimerizálására.

A találmányunk szerinti eljárást úgy végezzük, hogy legalább egy metallocént nagy fölöslegben jelen lévő alumoxánnal reagáltatunk. A találmány szerinti eljárással előállított metallocén-alumoxán katalizátor előnyösen alkalmazható olefinek polimerizációjánál mint egyedüli katalizátor komponens.

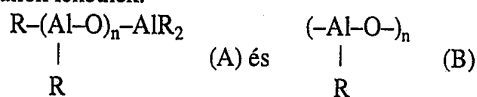
A találmány szerinti eljárással előállított katalizátor alkalmazásával a polimerizáció olyan sebességgel megy végbe, melynek már gyakorlati jelentősége is van, anélkül hogy az alumoxánból olyan nagy fölösleg lenne jelen, mint a homogén rendszerek használatánál.

A találmány tárgyköréhez tartozik etilén és más olefinek polimerizációs eljárása is, így különösen etilén homopolimerizációja, valamint etilén és hosszabb szénláncú alfa- és/vagy diolefinek és/vagy cikloolefinek, például norbornén kopolimerizálása a találmány szerinti eljárással előállított új katalizátor készítmény jelenlétében.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott metallocének fémorganikus vegyületek, nevezetesen a periódusos rendszer IVB, VB, VIB vagy VIII csoportjába tartozó elemek ciklopentadienil származékai [Randbook of Chemistry and Physics, 66. kiadás, CRC Press (1985–86), CAS változat], melyek körébe tartoznak az átmenetifémek mono-, di- és triciklopentadienil származékai. Különösen előnyösek a IVB és az VB csoportbeli fémek metallocén komplexei, így a titán, a cirkónium, a hafnium és a vanádium komplexei.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott alumoxán, ami a metallocénnel reagálva alakítja ki a reakcióterméket, maga is reakciótermék, mely egy trialkil-alumínium és víz reakciójában képződik.

Az alumoxánok a technika állásából jól ismert vegyületek és (A) általános képletű oligomer lineáris és/vagy (B) általános képletű ciklusos alkil alumoxánok lehetnek:



Az (A) és (B) általános képletekben n értéke 1–40,

előnyösen 10–20, m értéke 3–40, előnyösen 3–20, R jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, előnyösen metilcsoport. Az alumoxánok előállításánál általában, mint például a trimetil-alumíniumból és vízből történő előállításnál, lineáris és ciklusos vegyületek keverékét kapjuk.

Az alumoxánok előállítására többféle eljárás ismert. Előnyösen vizet és egy trialkil-alumíniumot, mint például trimetil-alumíniumot megfelelő szerves oldószerben, mint például benzolban vagy egy alifás szénhidrogénben oldva érintkeztetünk. Például az alkil-alumínium-vegyületet egy nedvességet tartalmazó oldószerrel kezelhetjük. Egy előnyös eljárás szerint az alkil-alumíniumot, például a trimetil-alumíniumot megfelelő módon egy hidratált sóval, mint például hidratált vas(II)-szulfáttal érintkeztetik. Az eljárás során a trimetil-alumínium híg, például toluolos oldatát vas(II)-szulfát-heptahidráttal kezelik.

A találmány szerinti eljárással az átmenetifémet tartalmazó katalizátor készítményt úgy állítjuk elő, hogy fölös mennyiségű alumoxánt reagáltatunk legalább egy metallocénnel, alkalmas oldószer jelenlétében. A reakciótermék önmagában vagy más katalizátor rendszerrel kombinációban, mint például titán-halogenid-alumínium-alkil katalizátor rendszerrel együtt olefin polimerizációjában alkalmazható.

A találmány szerinti eljárással szénhidrogénekben oldható metallocénekből és alumoxánokból szénhidrogénekben viszonylag kevésbé oldható szilárd reakcióterméket állítunk elő a metallocének és az alumoxánok alkalmas oldószerben végrehajtott reagáltatásával. A metallocén és az alumoxán érintkeztetését különböző adagolási sorrend mellett valósíthatjuk meg. Például a reakcióedénybe először a metallocént (önmagában vagy alkalmas oldószerben feloldva), majd ezt követően az alumoxánt adagoljuk; de adagolhatjuk az alumoxánt és a metallocént egyidejűleg is, és betáplálhatjuk a reakcióedénybe először az alumoxánt, majd ezt követően a metallocént is. A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módja szerint a metallocént egy alkalmas inert szénhidrogén oldószerben feloldjuk és az oldathoz keverés közben adagoljuk az alumoxánt.

A metallocén-alumoxán reakciótermék fent említett előállításánál inert oldószert alkalmazunk, előnyösen olyant, melyben mind a metallocén, mind az alumoxán oldódik. Oldószerként előnyösen alkalmazhatók például ásványolajok, különféle szénhidrogének, melyek a reakció hőmérsékletén cseppfolyósak, és melyekben az egyes alkotórészek külön-külön oldhatóak. Oldószerként a következő vegyületeket használhatjuk: alkánok, például pentán, izo-pentán, hexán, heptán, oktán, nonán; cikloalkánok, például ciklopentán, ciklohexán; aromás vegyületek, például benzol, toluol, etil-benzol, dietil-benzol.

A találmány szerinti eljárással előállított szilárd katalizátor általában szobahőmérsékleten alig oldódik aromás oldószerekben, oldhatatlan alifás oldószerekben, poláris oldószerekben pedig elbomlik.

A találmány szerinti eljárásban a metallocént elő-

nyösen olyan szénhidrogénben oldjuk fel, melyben az alumoxán és a metallocén reakcióterméke oldhatatlan, mint például pentánban. Az alkalmazott oldószer mennyisége széles határok között változhat anélkül, hogy a reakcióra káros hatása lenne.

A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módja szerint az oldószer mennyiségét úgy választjuk meg, hogy az egyesítés előtt a metallocén és az alumoxán egymástól függetlenül teljesen feloldódhasson.

A találmány szerinti eljárás során a metallocént és az alumoxánt gyorsan, de lassan is betáplálhatjuk a reakcióedénybe. A reaktánsok érintkeztetése alatt fenn tartott hőmérséklet széles határok között, például $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változhat. Alacsonyabb és magasabb hőmérsékletek is alkalmazhatók. Az alumoxánokat és a metallocéneket előnyösen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten érintkeztetjük. Az alumoxán és a metallocén reakciója gyors, ezért a reakciót 2–60 percen át játszattuk le. A reakciót előnyösen szobahőmérséklet alatti hőmérsékleten körülbelül 15 perc alatt játszattuk le. Az alumoxán és a metallocén közötti reakciót színváltozás és csapadék vagy olaj képződés jelzi.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott komponenseket, valamint a keletkező katalizátort is óvni kell az oxigéntől és a víztől. A reakciót ezért oxigén- és nedvességmentes atmoszférában játszattuk le és a reakcióterméket nedvesség- és oxigénmentes atmoszférában nyerjük ki. Ezért a reakciót előnyösen száraz, inert gázban, mint például héliumban vagy nitrogénben játszattuk le. A kapott szilárd katalizátort nitrogén-atmoszférában, előnyösen szobahőmérséklet alatti hőmérsékleten tároljuk.

Az alumoxán és a metallocén reakciójában keletkező reakciótermék általában szilárd, ha alifás oldószerben, és olaj, ha aromás oldószerben játszattuk le a reakciót. A reakciótermék kinyerésére bármilyen jól ismert módszer alkalmazható. A szilárd anyag például vákuumszűrővel vagy dekantálással választható el a folyadéktól. Az olajos anyagok dekantálással nyerhetők ki, majd szárítással üvegszerű szilárd anyagokká alakíthatók. A kinyert anyagot tiszta, száraz nitrogénáramban, vákuum alkalmazásával vagy más szokásos módszerrel szárítjuk. A kapott szilárd anyag katalitikusan aktív.

A találmány szerinti eljárással előállított szilárd anyagot hasznosíthatjuk gázfázisú, diszperziós vagy oldatban lejátszódó polimerizációs reakcióknál.

A találmány szerinti eljárásban a metallocén és az alumoxán mennyisége széles határok között változhat. Abból a célból, hogy stabil szilárd terméket kapjunk, a fenti anyagokat olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy az alumoxán-metallocén molarányuk nagyobb legyen, mint 12:1, előnyösen 12:1 és 100:1 közötti legyen.

A molarány előnyösen 20–40:1, de ennél nagyobb arányok is alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárással kapott szilárd anyag alumínium tartalma úgy aránylik átmenetifém tartalmához, hogy 12–100 mól alumínium jut 1 mól fémmre, előnyösen 12–30 mól alumínium jut 1 mól átmenetifémre. A

kapott szilárd anyag katalitikus aktivitása olefinek polimerizációjában kitűnő, noha benne az alumínium-átmenetifém aránya lényegesen kisebb, mint a homogén katalitikus rendszerekben, melyekkel a polimerizációt úgy játszattuk le, hogy az alumoxánt és a metallocént egymástól függetlenül adagoljuk a reaktorba.

A találmány szerinti eljárásban legalább egy metallocént használunk a szilárd katalizátor előállítására. A metallocén a ciklopentadién fémszármazéka. A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható metallocének legalább egy ciklopentadienil-csoportot tartalmaznak. A fém egy IVB, VB, VIB vagy VIII csoportbeli elem lehet, előnyösen IVB és VB csoportbeli fém, célszerűen titán, cirkónium, hafnium, króm vagy vanádium. A titán és a cirkónium különösen előnyös. A ciklopentadienil gyűrű lehet helyettesítetlen vagy tartalmazhat helyettesítőket, mint például szénhidrogéncsoportot. A metallocén tartalmazhat egy, két vagy három ciklopentadienil gyűrűt. Előnyösek a két gyűrűt tartalmazó metallocének.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható metallocének a következő általános képletekkel írhatók le:



Az (I) általános képletben

Cp jelentése ciklopentadienil-csoport,

M jelentése IVB, VB, VIB csoportba tartozó elem, vagy VIII csoportbeli átmenetifém

R jelentése 1–20 szénatomos szénhidrogén- vagy szénhidrogén-oxi-csoport,

X jelentése halogénatom,

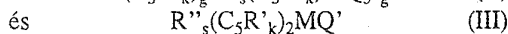
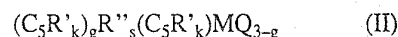
m értéke 1–3,

n értéke 0–3,

q értéke 0–3 és

m+n+q egyenlő a fém oxidációs fokával.

Előnyös, ha a fém legmagasabb oxidációs állapotában van. A



(II) és (III) általános képletekben

$(\text{C}_5\text{R}'_k)$ jelentése ciklopentadienil- vagy helyettesített ciklopentadienil-csoport,

R' jelentése egymással azonosan vagy eltérően hidrogénatom vagy szénhidrogéncsoport – előnyösen 1–20 szénatomos alkil-, alkenil-aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport – vagy 4–6 szénatomos gyűrűs csoport;

R'' jelentése két $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ gyűrűs csoport között hidat képező 1–4 szénatomos alkilén-, dialkil-germánium vagy -szilícium, alkil-foszfin- vagy amincsoport,

Q jelentése egymással azonosan vagy eltérően szénhidrogéncsoport – előnyösen 1–20 szénatomos aril-, alkil-, alkenil-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport, 1–20 szénatomos szénhidrogén-oxi-csoport vagy halogénatom,

Q' jelentése 1–20 szénatomos alkilidéncsoport,

s értéke 0 vagy 1,

g értéke 0, 1 vagy 2;

és abban az esetben, ha g értéke 0, akkor s értéke 0;

és abban az esetben, ha s értéke 1, akkor k értéke 4; és abban az esetben, ha s értéke 0, akkor k értéke 5.

A szénhidrogén csoportra példaként a következőket említjük meg: metil-, etil-, propil-, butil-, amil-, izoamil-, hexil-, izobutil-, heptil-, oktil-, nonil-, decil-, cetil-, 2-etil-hexil- és fenil-csoport.

A halogénatom lehet klór-, bróm-, fluor- vagy jód-atom. Ezek közül a klóratom az előnyös.

A szénhidrogén-oxicsoportokra példaként a metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi- és az amiloxi-csoportokat említjük meg.

Az alkilidén csoportra példaként a metilidén-, etilidén- és propilidén-csoportokat említjük meg.

Az (I) általános képletű dialkil-metallocénekre, anélkül hogy találmányunk oltalmi körét korlátozni kívánánk, példaként a következő vegyületeket említjük meg:

bisz(ciklopentadienil)-titán-dimetil, bisz(ciklopentadienil)-titán-difenil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-difenil, bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dimetil és -difenil, bisz(ciklopentadienil)-titán-di-neopentil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-di-neopentil, bisz(ciklopentadienil)-titán-dibenzil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dibenzil, bisz(ciklopentadienil)-vanádium dimetil; mono-alkil-metallocének, így bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-metil-jodid, bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-jodid, bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-jodid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-jodid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-jodid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-bromid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-jodid; trialkil-metallocének, így ciklopentadienil-titán-trimetil, ciklopentadienil-cirkónium-trifenil, ciklopentadienil-cirkónium-trineopentil, ciklopentadienil-cirkónium-trimetil, ciklopentadienil-hafnium-trifenil, ciklopentadienil-hafnium-trineopentil és ciklopentadienil-hafnium-trimetil.

A (II) és (III) általános képletű metallocének közül előnyösen használhatók a következő monociklopentadienil-titanocének: pentametil-ciklopentadienil-titán-triklorid, pentaetil-ciklopentadienil-titán-triklorid; bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-difenil; bisz(ciklopentadienil)-titán- CH_2 képletű karbénok és származékai, mint például a bisz(ciklopentadienil) $\text{Ti}=\text{CH}_2 \times \text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2)_2$, $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2$; szubsztituált bisz(ciklopentadienil)-titán (IV) vegyületek, mint például: bisz(indenil)titán-difenil- vagy -diklorid, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-difenil vagy -dihalogenidek; dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadienil-titán-vegyületek, mint például bisz(1,2-dimetil-ciklopentadienil)-titán-difenil-

vagy -diklorid, bisz(1,2-dietil-ciklopentadienil)-titán-difenil- vagy -diklorid és egyéb dihalogenid komplexek; szilikon, foszfin, amin vagy szénhidas ciklopentadién komplexek, például dimetil-szilil-diciklopentadienil-titán-difenil vagy -diklorid, metil-foszfin-diciklopentadienil-titán-difenil- vagy -diklorid, metilén-diciklopentadienil-titán-difenil- vagy -diklorid és egyéb dihalogenid komplexek.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható (II) és (III) általános képletű cirkonocénekre példaként a következő vegyületeket említjük meg: pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, pentaetil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-difenil, alkil-helyettesített ciklopentadiének, így a bisz(etil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(fenil-propil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(n-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(n-oktil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil és fentiek haloalkil és dihalogenid komplexei; dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadiének, így bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium dimetil, bisz(1,2-dimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil és ezek dihalogenid komplexei; szilikon-, foszfor-, és szénhidas ciklopentadién komplexek, mint például dimetil-szilil-diciklopentadienil-cirkónium-dimetil vagy -dihalogenid, és metilén-diciklopentadienil-cirkónium-dimetil- vagy -dihalogenid, és metilén-diciklopentadienil-cirkónium-dimetil vagy -dihalogenid, a $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ általános képletű karbénok és ezek származékai, mint például a $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható metallocénekre további példaként megemlítjük a bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dikloridot, bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és a bisz(ciklopentadienil)-vanádium-dikloridot.

A találmány szerinti polimerizációs reakciót leírhatjuk oldatban, szuszpenzióban vagy gázfázisban. A polimerizációs hőmérséklet általában 0–160 °C vagy ennél még magasabb. A nyomás lehet légköri nyomás, vagy ennél nagyobb vagy kisebb. A polimerizációhoz alkalmazhatunk szokásos polimerizációs segédanyagokat is, mint például hidrogént. A találmány szerinti polimerizációs eljárásban a katalizátor készítményt 0,00005–0,01 tömeg%-ban alkalmazzuk, előnyösen 0,005–0,001 tömeg%-ban az átmenetifém tömegére számítva ($100 \times \text{g fém} \times \text{g}^{-1}$ hígítóanyag).

A szuszpenziós polimerizációs eljárás során légköri nyomásnál kisebb vagy nagyobb nyomást alkalmazhatunk, a hőmérséklet 40–110 °C. A szuszpenziós polimerizációnál az adott szilárd polimer szuszpenziója keletkezik egy cseppfolyós polimerizációs közegben, melybe etilén, α -olefin komonomert, hidrogént és katalizátort táplálunk. A polimerizációs közegként alkalmazott folyadék lehet egy alkán vagy cikloalkán, mint például bután, pentán, hexán vagy ciklohexán; aromás szénhidrogén, mint például toluol, etil-benzol vagy xilol. A polimerizációs közeggel szemben támasztott kö-

vetelmény, hogy a polimerizáció körülményei között folyékony és viszonylag inert maradjon. Előnyösen hexánt vagy toluolt alkalmazunk.

A szuszpenziós polimerizációban az alkil-alumíniu-
5 mot előnyösen alkalmas oldószerben, 1×10^3 mól koncentrációban alkalmazzuk. Oldószerként használhatunk szénhidrogént, mint például toluolt vagy xilolt. Természetesen kisebb és nagyobb mennyiségek is alkalmazhatók.

A gázfázisú polimerizációs eljárásban a légköri nyomásnál nagyobb nyomást alkalmazunk, a hőmérséklet pedig $50-120^\circ\text{C}$.

A gázfázisú polimerizációt kevert és fluidizált ágyban játszathatjuk le, melyben a katalizátor és termék részecskék együtt vannak jelen. A nyomásálló reaktort úgy alakítjuk ki, hogy alkalmas legyen a termék-részecskék és az el nem reagált gáz elkülönítésére. A reaktorba termosztált etilént, komonocert, hidrogént és inert hígító-
10 gázt, például nitrogént vezetünk be és cirkuláltatunk vissza úgy, hogy a részecskék hőmérsékletét $50-120^\circ\text{C}$ -on tartjuk. A reaktorba trimetil-alumíniumot is adagolhatunk, a kedvezőtlen anyagok, a víz, az oxigén és egyéb szennyezők eltávolítása céljából. A keletkező polimer terméket folyamatosan vagy félfolyamatosan távolítjuk el olyan sebességgel, hogy a termék mennyisége állandó maradjon a reaktorban. A polimerizációs reakciót és a katalizátor dezaktiválódását követően a polimer-termék kinyerésére bármilyen alkalmas módszer használható. Az általános gyakorlat szerint a polimer terméket közvetlenül a reaktor gáz fázisából nyerhetjük ki, nitrogéngáz öblítéssel megtisztítjuk a maradó monomerektől és további dezaktiválás vagy katalizátor eltávolítás nélkül használhatjuk. A kapott polimert vízbe extrudálhatjuk, majd darabolással pelletizálhatjuk vagy egyéb megfelelő darabos állapotba hozhatjuk. A polimerhez a technika állásából ismert pigmentek, antioxidánsok és más adalékanyagok adagolhatók.

A találmányunk szerinti eljárással előállított polimer termék molekulatömege széles tartományban változhat, így $500-2\,000\,000$, illetve ennél nagyobb is lehet. A találmány szerinti eljárással előállított polimer molekulatömege előnyösen $1000-500\,000$ közötti.

Szűk molekulatömeg-eloszlással jellemezhető termék előállítása céljából előnyösen csak egy metallocént használunk az alumoxánnal történő szilárd katalizátor kialakításához. Széles molekulatömeg-eloszlással vagy széles összetétel-eloszlással jellemezhető polimer előállításánál a szilárd katalizátort két vagy több metallocén alkalmazásával alakítjuk ki.

Számos alkalmazást tekintve, mint például az extrudálásnál vagy a fröccsöntésnél, kívánatos, hogy a polietiléneket unimodális és/vagy multimodális, széles molekulatömeg-eloszlás jellemezze. Az ilyen polietilének feldolgozhatósága kiváló, például nagyobb átviteli sebességgel, kisebb energiaszükséglet mellett dolgozhatók fel, ugyanakkor az ilyen polimereknél csak kismértékben jelentkeznek olvadék-folyási zavarok. Az ilyen polietilének előállításánál olyan katalizátor komponensre van szükség, mely legalább két különböző metallocént tartalmaz, melyek mindegyikén

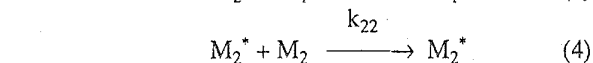
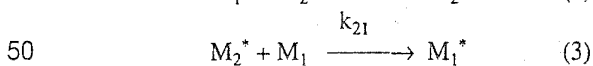
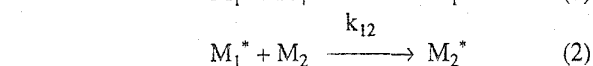
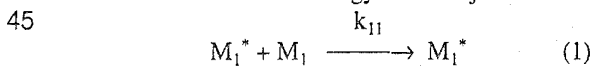
más az etilén polimerizációs reakciót jellemző láncfolytatási és láncletörési reakció sebességi állandója. A sebességi állandókat a szakterületen jártas szakemberek meg tudják határozni.

A metallocének, így például a cirkonocén és a titanicén mennyiségének molaránya egy ilyen katalizátorban tág határok között változhat. A találmány szerinti eljárással előállított ilyen katalizátorokban a molarányokat megszabó egyetlen követelmény, hogy a polimer-termék molekulatömeg-eloszlásának szélessége és bimodális jellege a kívánt legyen, vagyis a metallocén-metallocén molarány $1:1$ és $100:1$ közötti, előnyösen $1:1$ és $10:1$ közötti lehet.

A találmány polietilénből és kopolietilén-alfa-olefin polimerekből álló (ko)-poliolefin reaktor keverékek előállítására is vonatkozik. A találmány szerinti eljárással a reaktorkeveréket közvetlenül, egyetlen polimerizációs folyamatban kapjuk meg, azaz a keveréket egyetlen reaktorban állítjuk elő. A keverék előállítását a találmány szerinti eljárással úgy végezzük, hogy egyidejűleg etilént polimerizálunk, illetve etilént és alfa-olefint kopolimerizálunk. Ily módon a költséges keverési műveletet elkerülhetjük. A találmány szerinti reaktorkeverékek előállítására szolgáló eljárás összekapcsolva is alkalmazható más, a technika állása szerint ismert keverési eljárásokkal, például az első reaktorban előállított reaktorkeveréket egy második szakaszban, reaktorok sorozatának a felhasználásával, tovább keverhetjük.

A reaktorkeverékek előállításánál használható katalizátorok legalább két különböző metallocént tartalmaznak, melyek aktivitása a különféle komonomerekkel szemben különböző.

A metallocének komonomerekkel szemben mutatott reaktivitási arányait általában ismert módszerekkel lehet meghatározni. Ilyen módszereket ismertetnek például a következő irodalmi helyeken: „Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization”, M. Fineman and S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) vagy „Copolymerization”, F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950). A reaktivitási arányok meghatározására szolgáló, legszélesebb körben alkalmazott kopolimerizációs reakciómodellt a következő egyenletek írják le.



Az egyenletekben M_i jelentése egy monomer molekula, melyet önkényesen i indexszel jelölünk meg (ahol $i = 1, 2$),

M_i^* jelentése növekvő polimer lánc, melyhez a legutolsó lépésben i monomer kapcsolódott.

A k_{ij} értékek adják meg a reakciók sebességi állandóit. Ebben az esetben k_{11} azt a sebességet adja meg, mellyel egy etilén egység beépül egy növekvő polimer

lánca, mely lánca az előzőleg beépült monomer szintén etilén volt. A reaktivitási arányok a következők:

$r_1 = k_{11}/k_{12}$ és $r_2 = k_{22}/k_{21}$, ahol k_{11} , k_{12} , k_{22} és k_{21} az etilén (1) vagy a komonomer (2) megkötődésének sebességi állandója egy katalitikusan aktív helyen, melyen a legutoljára polimerizálódott monomer az etilén (k_{1x}) vagy a komonomer (2) (k_{2x}).

Mivel a találmányunk szerinti eljárással viszonylag magas hőmérsékleten nagy viszkozitású polimert lehet előállítani, a hőmérséklet a technika állása szerint ismert metallocén/alumoxán katalizátoroktól eltérően nem az a paraméter, mely az eljárással elérhető eredményt behatárolja. A találmányunk szerinti eljárással előállított katalizátor-rendszer tehát alkalmas olefinek polimerizálására oldatban, szuszpenzióban és gázfázisban széles hőmérséklet- és nyomástartományban. A találmány szerinti polimerizációs eljárásban a hőmérséklet $-60\text{ }^\circ\text{C}$ és $280\text{ }^\circ\text{C}$ között, előnyösen $0\text{ }^\circ\text{C}$ és $160\text{ }^\circ\text{C}$ közötti lehet. A találmány szerinti eljárásban az ilyen folyamatokban szokásosan alkalmazott nyomásokat, mint például $1 \times 10^5 - 5 \times 10^7$ Pa vagy ennél nagyobb nyomást alkalmazhatunk.

A találmány szerinti eljárással előállított polimerekből a legkülönbözőbb termékek állíthatók elő, olyanok, melyeket etilén homopolimerekből, valamint etilén és alfa-olefinek kopolimerjeiből szokásosan elő szoktak állítani.

Példák

A következő példákban megadott elemanalízis adatokat Jarrell Ash gyártmányú, Jarrell Ash Model 750 típusú, induktív csatolású, plazma emissziós spektrométerrel határozzuk meg.

A bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-bisz(triflát)-ot a következőképpen állítjuk elő: 2 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt 100 ml toluolban feloldunk, majd az oldatot $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtjük. A lehűtött oldathoz 1,53 g trifluor-metánszulfonsavat (trifliksav) ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) adunk. A reakcióelegyet egy órán át kevertetjük, a szilárd terméket szűrővel elkülönítjük. A nyersterméket diklór-metánból és dietil-éter elegyből kristályosítjuk. 2,8 g sárga kristályos anyagot kapunk. Az NMR-spektroszkópiái (Varian XL200) vizsgálatok tanúsága szerint a sárga prizmás kristályokból álló termék bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-bisz(triflát). Az előállított komplexből 1 g-ot állandó keverés közben 50 ml toluolban szuszpendálunk, majd a szuszpenzióhoz hozzáadunk 0,11 g trimetil-alumíniumot. A szilárd reakciótermék azonnal oldódni kezd. A reakciót 30 percen át hagyjuk lejátszódni, majd ezt követően az oldószeret vákuum alkalmazásával eltávolítjuk. A terméket toluol-pentán elegyből kristályosítjuk. 0,8 g sárga kristályos anyagot kapunk. Az anyag proton és szén NMR spektroszkópiái (Varian XL200) vizsgálatok szerint bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-metil-triflát.

Az alkalmazott alumoxánt a következő módon állítjuk elő: Egy 2 liter térfogatú gömblombikban lévő 1 l 13,1 tömeg%-os toluolt tartalmazó oldathoz 76,5 g vas(II)-szulfát-heptahidrátot adunk 2 óra alatt, egyenlő időközönként négy egyenlő részletben. A reakció-

elegyet $50\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten nitrogéngáz atmoszférában tartjuk. A keletkező metánt folyamatosan a lombikból elvezetjük. A vas(II)-szulfát-heptahidrát beadagolása után a reakcióelegyet folyamatosan, $50\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, 6 órán át tovább kevertetjük. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük és ülepedni hagyjuk. Az alumoxánt tartalmazó tiszta oldatot dekantálással különítjük el az oldhatatlan szilárd anyagtól.

Azokban az esetekben, amikor a kérdéses metallocén telített szénhidrogénekben, például pentánban könnyen oldódik, célszerű a metil-alumoxánt ugyanabban az oldószerben feloldani. A pentános alumoxán oldatot úgy készítjük, hogy egy toluolos alumoxán oldatot (melyet az előzőekben ismertetett módon állítunk elő) vákuumban tiszta viszkózus olajjá töményítjük. (Ennek az állapotnak az eléréséhez a toluol túlnyomó részét el kell távolítani, de nem olyan mértékben, hogy szilárd üvegszerű termék képződjön.) A kapott olajat a pentánban oldható alumínium tartalmú komponens eltávolítása céljából pentánnal extraháljuk. A nagy molekulatömegű pentánban oldhatatlan alumoxán oligomerektől a pentánban oldható részeket szűrővel elkülönítjük és meghatározzuk alumínium tartalmát. Az analízist induktív csatolású, plazma emissziós spektroszkópiái (ICPES) módszerrel végezzük.

1. példa

A katalizátor előállítása

Egy 0,5 l térfogatú reakcióedényben 75 ml toluolban 1 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 198 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy oldhatatlan sárga olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 30 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,47 g üvegszerű szilárd terméket kapunk (I. termék). Az alumínium: cirkónium arány 33:1.

Polimerizáció

0,05 g I. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben $80\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 4,4 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

2. példa

A katalizátor előállítása

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 50 ml toluolban 0,75 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 164 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy sárga olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,3 g üvegszerű szilárd terméket kapunk (II. termék). Az alumínium: cirkónium arány 32:1.

Polimerizáció

0,05 g II. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 5,4 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

*3. példa**A katalizátor előállítás*

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 75 ml 2:80 arányban toluolt és pentánt tartalmazó oldószerben 1 g bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 176 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 20 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,87 g üvegszerű szilárd terméket kapunk (III. termék). Az alumínium : cirkónium arány 20 : 1.

Polimerizáció

0,05 g III. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 10 percen át. 8,2 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

*4. példa**A katalizátor előállítás*

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 75 ml toluolban 0,5 g bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-kloridot oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 156 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy mélyvörös olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 2,78 g üvegszerű szilárd terméket kapunk (IV. termék). Az alumínium : titán arány 20 : 1.

Polimerizáció

0,05 g IV. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 3,8 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

*5. példa**A katalizátor előállítás*

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 100 ml toluolban 0,71 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-metil-triflátot oldunk és állandó keverés közben,

szobahőmérsékleten 97 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy oldhatatlan sárga olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,8 g üvegszerű, szilárd terméket kapunk (V. termék). Az alumínium : cirkónium arány 68 : 1.

Polimerizáció

0,05 g V. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 3,2 g polietilént kapunk.

*6. példa**A katalizátor előállítás*

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 60 ml toluolban 1 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-dikloridot oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 80 ml 0,79 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy gyengén oldható, mélyvörös olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,95 g üvegszerű, szilárd terméket kapunk (VI. termék). Az alumínium : titán arány 17 : 1.

Polimerizáció

0,05 g VI. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 0,9 g polietilént kapunk.

*7. példa**A katalizátor előállítás*

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 100 ml 80:20 arányban pentánt és toluolt tartalmazó oldószerben 0,75 g bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-titán-dikloridot oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 66 ml 0,35 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy oldhatatlan, vörös olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 0,75 g üvegszerű, szilárd terméket kapunk (VII. termék). Az alumínium : titán arány 24 : 1.

Polimerizáció

0,05 g VII. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakció-

edényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 3,2 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

8. példa

A katalizátor előállítása

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 100 ml 80:20 arányban pentánt és toluolt tartalmazó oldószerben 1 g bisz(ciklopentadienil)-titán-difenilt oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 95 ml 0,79 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy oldhatatlan olaj képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 0,7 g üvegszerű, szilárd terméket kapunk (VIII. termék). Az alumínium: titán arány 17:1.

Polimerizáció

0,05 g VIII. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 20 percen át. 2,9 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

9. példa

A katalizátor előállítása

Egy 0,25 l térfogatú reakcióedényben 100 ml 90:10 arányban pentánt és toluolt tartalmazó oldószerben 0,5 g bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt oldunk és állandó keverés közben, szobahőmérsékleten 63 ml 0,79 mólos pentános metil-alumoxán oldatot adunk hozzá. Pillanatszerű reakció játszódik le, amit egy fehéren kiváló csapadék képződése jelez. Ezután a reakcióelegyet -30 °C-ra lehűtjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk egy órán át. Az olajtól az anyalúgot dekantálással elkülönítjük, majd 50 ml pentánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. 1,9 g üvegszerű, szilárd terméket kapunk (IX. termék). Az alumínium: cirkónium arány 21,7:1.

Polimerizáció

0,05 g IX. terméket 100 ml toluolban oldunk, majd az oldatot egy 250 ml térfogatú nyomásálló reakcióedényben 80 °C-ra melegítjük. A reakcióedényben a nyomást etilén betáplálásával 238×10^4 Pa-ra növeljük és 80 °C-on ezt a nyomást tartjuk fenn állandó keverés közben 10 percen át. 7,2 g nagysűrűségű polietilént kapunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olefinpolimerizációnál alkalmazható, egykomponensű katalizátorok előállítására, amelyek legalább egy metallocénből, amely a periódusos rendszer IVB, VB, VIB és VIII B csoportjába tartozó vala-

mely átmenetifémsót tartalmaz, és alumoxán vegyületből állnak, *azzal jellemezve*, hogy az alumoxán vegyületet és a metallocént (12–100): 1 közötti mólarányban reagáltatjuk.

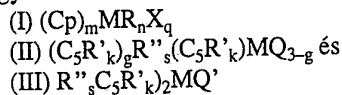
5 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy titán, cirkónium, hafnium vagy vanádium tartalmú metallocént vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

10 3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy titán vagy cirkónium metallocént vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alumoxánként metil-alumoxánt alkalmazzuk.

15 5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a termékben az alumínium: átmenetifém mólaránya 20:1 és 40:1 közötti.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy



20 általános képletű metallocént alkalmazzuk, mely általános képletekben

C_p jelentése ciklopentadienil-csoport,

25 M jelentése IVB, VB, VIB vagy VIII csoportbeli átmenetifém;

R jelentése 1–20 szénatomos szénhidrogén- vagy szénhidrogén-oxi-csoport,

X jelentése halogénatom;

m értéke 1–3,

30 n értéke 0–3,

q értéke 0–3,

azzal a feltétellel, hogy $m+n+q$ egyenlő M fématom-oxidációs számával;

35 $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ jelentése ciklopentadienil- vagy helyettesített ciklopentadienil-csoport,

40 R' jelentése egymással azonosan vagy eltérően hidrogénatom vagy szénhidrogén-csoport – előnyösen 1–20 szénatomos alkil-, alkenil-aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport – vagy 4–6 szénatomos gyűrűs csoport;

R'' jelentése két $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ gyűrűs csoport között hidat képező 1–4 szénatomos alkilén-, dialkil-germánium vagy -szilícium, alkil-foszfin- vagy aminocsoport,

45 Q jelentése egymással azonosan vagy eltérően szénhidrogén-csoport – előnyösen 1–20 szénatomos aril-, alkil-, alkenil-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport –, 1–20 szénatomos szénhidrogén-oxi-csoport vagy halogénatom,

50 Q' jelentése 1–20 szénatomos alkilidencsoport,

s értéke 0 vagy 1,

g értéke 0, 1 vagy 2;

és abban az esetben, ha g értéke 0, akkor s értéke 0;

és abban az esetben, ha s értéke 1, akkor k értéke 4;

55 és abban az esetben, ha s értéke 0, akkor k értéke 5.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a metallocénként

60 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-kloridot, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt, bisz(metil-ciklopenta-

dienil)-cirkónium-dikloridot, bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-metil-kloridot, bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-metil-kloridot, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-metil-kloridot, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt, bisz(ciklopentadienil)-titán-difenilt, bisz(ciklopentadienil)-titán-dikloridot, bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-kloridot, bisz(ciklopentadienil)-titán-dimetilt, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-difenilt, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-dikloridot, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-difenilt, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-metil-kloridot, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-dimetilt, bisz(penta-

metil-ciklopentadienil)-titán-dikloridot, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-difenilt, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-metil-kloridot, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-dimetilt, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-titán-difenilt, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-titán-dikloridot és ezek keverékét alkalmazzuk.

5 8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a metallocént inert szénhidrogén oldószerben reagáltatjuk az alumoxánnal.

10 9. Eljárás olefinek, előnyösen etilén polimerizálására vagy etilén és alfa-olefinek és diolefinek kopolimerizálására, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációs reakciónál valamely, az 1. igénypont szerinti eljárással előállított katalizátort alkalmazzuk.

15