



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

217 030 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 01755

(22) A bejelentés napja: 1993. 06. 16.

(30) Elsőbbségi adatok:

MI 02179/92 1992. 09. 24. IT

MI01498A/92 1992. 06. 18. IT

MI01497A/92 1992. 06. 18. IT

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 4/642

C 08 F 10/02

(40) A közzététel napja: 1994. 12. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 11. 29.

(72) Feltalálók:

Albizzati, Enrico, Arona (IT)

Galimberti, Maurizio, Milánó (IT)

Guglielmi, Floriano, Ferrara (IT)

Piemontesi, Fabrizio, Borgosesia (IT)

Resconi, Luigi, Ferrara (IT)

(73) Szabadalmas:

Montell Technology Company BV., Hoofddorp
(NL)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Olefinpolimerizációs katalizátorok, eljárás előállításukra, és eljárás etilén homo- és kopolimerek előállítására

KIVONAT

A találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor a következő komponensek érintkeztetésével kapott termék:

(A) titán-, cirkónium- vagy hafnium-, mono- vagy bisz-ciklopentadienil-vegyület, amely utóbbi vegyületben a két ciklopentadienil-gyűrűt egy hídképző csoport köti össze;

(B) egy alkil-alumínium-vegyület, amelyben legalább egy alkilcsoport egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő; és

(C) víz;

ahol az alkil-alumínium-vegyület és a víz közötti mól-arány 1:1 és 100:1 közötti.

A találmány vonatkozik a fenti katalizátorok előállítási eljárására is, valamint etilén homo- és kopolimerek előállítására a találmány szerinti katalizátorok jelenlétében.

A találmány tárgya olefinpolimerizációs katalizátorok, ezek előállításának eljárása, valamint eljárás etilén homopolimerizációra a találmány szerinti katalizátor alkalmazásával. A találmány szerinti katalizátor ciklopentadienil-vegyületek, fémorganikus alumíniumvegyületek és víz érintkeztetésével kapott termék.

A technika állása szerint ismert, hogy metallocén-alkil-alumínium-vegyület és víz érintkeztetésével homogén olefinpolimerizációs katalizátorrendszerek állíthatók elő.

A WO 89/02 448 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésben például eljárást ismertetnek metallocén-aluminoxán-katalizátor in situ előállítására a polimerizációs folyamat közben. A metallocén-alumínium-alkil-katalizátorra táplált polimerizálandó monomer 100–10 000 ppm vizet tartalmaz. Az alkil-alumínium-víz molarány 1:1 és 2:1 között lehet.

Az 5 086 025 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban eljárást ismertetnek szilícium-oxid-hordozós metallocén-aluminoxán-katalizátor előállítására. Az eljárás során vízzel impregnált szilícium-oxidot adnak egy alumínium-trialkil-oldathoz, majd ehhez adják a metallocént. Amennyiben a reagenseket más sorrendben érintkeztetik, kétségtelenül kedvezőtlenebb eredményeket kapnak. Az érintkeztetést körülbelül 10:1 és 1:1 közötti trialkil-alumínium-víz molarány mellett hajtják végre. Az előnyös molarány körülbelül 5:1 és 1:1 között van. Az eljárás szerint alkalmazható metallocének mindegyike a ciklopentadienil átmeneti fém-származéka. Előnyösek a cirkonocének és a titánocének, közöttük – amint azt a példák mutatják – a szubsztituált és a szubsztituens nem tartalmazó ciklopentadienil-származékok és a két nem szubsztituált, hídserű csoporttal összekapcsolt ciklopentadienil-vegyületek. Az előnyös alumínium-trialkilok a trimetil-alumínium és a trietil-alumínium. A poliolefinok hozama rendkívül alacsony.

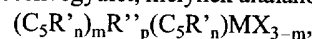
Három vagy több szénatomos alkilcsoportot tartalmazó alkil-alumínium-vegyületeket ritkán használnak az ilyen típusú katalizátorrendszerekben. Az 5 006 500 számú egyesült államokbeli szabadalomban α -olefinek polimerizációjára alkalmas katalizátort ismertetnek, mely a következő komponensek reakciójának terméke:

- (a) szilikagél, melynek adszorbeált víztartalma 6–20 tömeg%,
- (b) trimetil-alumínium (TMA) és triizobutil-alumínium (TIBA) 2:1 és 1000:1 molarányú keveréke, és
- (c) egy (IV) és/vagy (VB) csoportba tartozó fém metallocénje.

A 4. példa szerint (összehasonlító példa) etilént polimerizálnak egy di-(n-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid, TIBA és 12,8 tömeg% vizet tartalmazó szilikagél komponensekből előállított katalizátor jelenlétében. A TIBA/víz molarány 0,86:1. A kapott polietilén mennyisége körülbelül 20-szor kevesebb, mint az 1. példánál kapott mennyiség, ahol TMA/TIBA-keveréket használtak.

A 384 171 számú európai találmányi bejelentésben olefinek polimerizációjára alkalmas katalizátorokat ismertetnek, ahol a katalizátor a következő reakciók reakcióterméke:

- (a) egy metallocénvegyület, melynek általános képlete:



melyben

$(C_5R'_n)$ jelentése ciklopentadienil-csoport, mely lehet szubsztituált és szubsztituálatlan, és ahol a kettő vagy négy azonos R' ciklopentadienil-csoport szubsztituens egy vagy két, 4 vagy 6 szénatomos gyűrűt képezhet;

R'' egy kétértékű csoport, mely hidat képez két ciklopentadienil-csoport között;

X jelentése lehet például halogénatom;

M átmeneti fémet jelent, melynek vegyértékállapota 3 vagy 4, és amely lehet Ti, Zr és Hf;

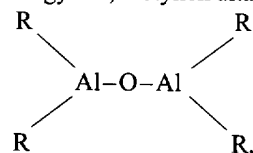
p értéke 0 vagy 1;

m értéke lehet 0, 1 vagy 2;

ha $m=0$, p értéke 0, és ha $p=0$, legalább egy R' csoport hidrogéntől különböző;

$n=4$, ha $p=1$ és $n=5$, ha $p=0$; és

- (b) egy alumoxánvegyület, melynek általános képlete:



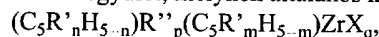
ahol

R szubsztituens jelenthet 2–20 szénatomos alkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoportot.

Az alumoxánvegyületeket (b) a megfelelő alumínium-trialkil és vízgőz 2:1 molarányú keverékének reakciójában állítják elő.

A 381 184 számú európai szabadalmi bejelentésben etilén, α -olefinek és ezek keverékeinek polimerizációjára alkalmas katalizátorrendszereket ismertetnek, mely katalizátorrendszerek a következő komponensek reakciójának termékei:

- (a) egy cirkonocénvegyület, melynek általános képlete:



mely általános képletben

$(C_5R'_nH_{5-n})$ és $(C_5R'_mH_{5-m})$ jelentése ciklopentadienil-csoport, mely lehet szubsztituált vagy szubsztituálatlan, és ahol 2 vagy 4 azonos R' ciklopentadienil-csoport szubsztituens egy vagy két, 4–6 szénatomos gyűrűt alkothat;

R'' jelentése kétértékű csoport, mely két ciklopentadienil-csoport között hidat képez;

X lehet például halogénatom;

q értéke 1, ha a cirkónium három vegyértékű és 2, ha a cirkónium négy vegyértékű;

p értéke 0 vagy 1; és

- (b) egy trialkil-alumínium-vegyület vagy egy alkil-alumínium monohidrid.

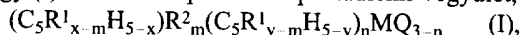
Különösen előnyösek azok a katalizátorok, amelyek kiindulási vegyületeiben a $(C_5R'_nH_{5-n})$ és $(C_5R'_mH_{5-m})$ csoportok pentametil-ciklopentadienil- vagy indenil-csoportok.

Úgy találtuk, hogy a fent említett 381 184 számú európai szabadalmi bejelentés szerinti cirkonocének alumínium-trialkilok vagy alumínium-alkil-hidridek jelenlétében nem adnak olyan katalizátorokat, amelyek olefinpolimerizációban aktívak lennének.

Mindazonáltal meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a fent említett cirkonocének és más ciklopentadienil-vegyületek nem egyenes szénláncú alkilcsoportokat tartalmazó alumínium-alkil-vegyületek, és víz jelenlétében igen nagy aktivitású olefinpolimerizációs katalizátorok.

A jelen találmány szerinti katalizátorok a következő komponensek reakciójában keletkező termékek:

(A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület,



ahol

M jelentése Ti, Zr vagy Hf fém;

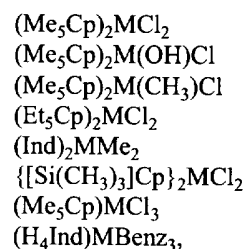
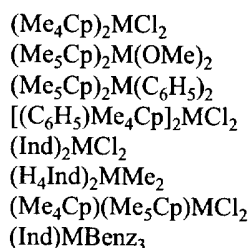
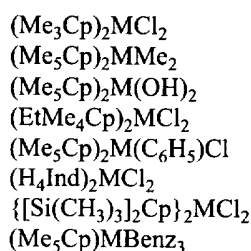
$C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ egyformán vagy különbözőképpen szubsztituált ciklopentadienil-gyűrűk;

R^1 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–20 szénatomos alkil-, alkenil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport, mely tartalmazhat Si- vagy Ge-atomokat, vagy $Si(CH_3)_3$ -csoportokat, vagy pedig ugyanazon ciklopentadienil-csoporton lévő kettő vagy négy R^1 szubsztituens egy vagy két, 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

R^2 jelentése a két ciklopentadienil-gyűrűt összekötő, hidképző csoport, mely lehet CR^3_2 , $C_2R^3_4$, SiR^3_2 , $Si_2R^3_4$, GeR^3_2 , $Ge_2R^3_4$, $R^3_2SiCR^3_2$, NR^1 vagy PR^1 , ahol R^3 szubsztituensek jelentése azonosan vagy egymástól különbözően, R^1 vagy hidrogénatom, vagy kettő vagy négy R^3 szubsztituens egy vagy két, 3–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

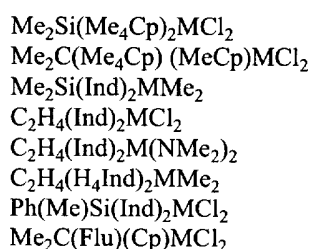
Q szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően hidrogén- vagy halogénatom, OH, SH, R^1 , OR^1 , SR^1 , NR^1_2 vagy PR^1_2 ;

m értéke 0 vagy 1;



ahol Me=metil-, Et=etil-, Cp=ciklopentadienil-, Ind=indenil-, H_4Ind =4,5,6,7-tetrahidroindenil-, Benz=benzilcsoport. M jelentése Ti, Zr vagy Hf, előnyösen Zr.

Az $m=1$ esetben a különösen alkalmas ciklopentadienil-vegyületek azok, amelyekben a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, indenil-, 2-metil-indenil-, 4,7-dimetil-indenil-, 2,4,7-trimetil-indenil-, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2-



n értéke 0 vagy 1, ha $m=1$, akkor $n=1$;

x jelentése egész szám, melynek értéke $m+1$ és 5 között lehet, előnyösen $(m+2)$ és 5 közötti;

y jelentése egész szám, melynek értéke m és 5 között lehet;

(B) egy (II) általános képletű fémorganikus alumínium-vegyület,



ahol

R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–10 szénatomos alkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoport, mely tartalmazhat Si- vagy Ge-atomokat is, és legalább az R^4 szubsztituensek egyike egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő;

z értéke 0 vagy 1; és

(C) víz.

Az alumínium- és a ciklopentadienil-vegyület fémjének molaránya körülbelül 100 és 10 000 között lehet, előnyösen körülbelül 500 és 5000 közötti, legelőnyösebben körülbelül 1000 és 2000 között van.

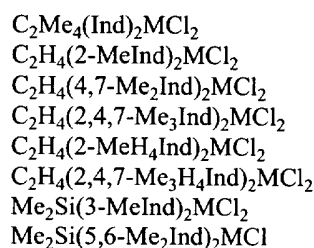
A jelen találmány szerinti (I) általános képletnek megfelelő, előnyös ciklopentadienil-vegyületek azok, melyekben a fém M cirkónium.

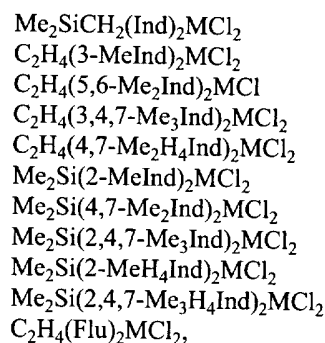
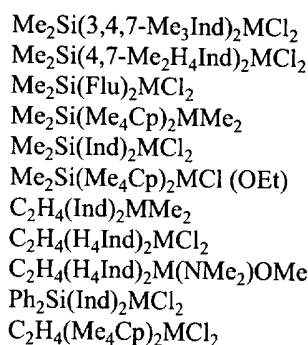
Abban az esetben, ha $m=0$, a különösen alkalmas ciklopentadienil-vegyületek azok, amelyekben a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ általános képletű csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, pentametil-ciklopentadienil-, indenil- vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport, a Q szubsztituens jelentése klóratom, 1–7 szénatomos hidrokarbilcsoport, előnyösen metilcsoport vagy hidroxilcsoport.

Az $m=0$ esetre az (I) általános képletű ciklopentadienil-csoportokra a következő példákat soroljuk fel:

metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2,3,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil- vagy fluorenilcsoportok, R^2 jelentése $(CH_3)_2Si$ vagy egy C_2H_4 kétértékű csoport, és a Q szubsztituens jelentése klóratom, 1–7 szénatomos hidrokarbilcsoport, előnyösen metilcsoport vagy hidroxilcsoport.

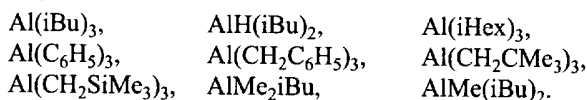
Az $m=1$ esetre (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületekre a következő példákat soroljuk fel:





amelyben Me=metil-, Cp=ciklopentadienil-, Ind=indenil-, Flu=fluorenil-, Ph=fenil-, H_4Ind =4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport. M jelentése Ti, Zr vagy Hf, előnyösen Zr.

A (II) általános képletű fémorganikus alumíniumvegyületekre példaként a következő vegyületeket soroljuk fel:



Előnyösen a fémorganikus alumíniumvegyület valamennyi R^4 szubsztituense nem egyenes szénláncú, 3–10 szénatomos alkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoport. Még előnyösebben a fémorganikus alumíniumvegyület valamennyi R^4 szubsztituense izoalkilcsoport. Egy különösen előnyös fémorganikus alumíniumvegyület a triizobutil-alumínium (TIBAL).

A jelen találmány szerinti katalizátorok komponenseit különböző módokon lehet egymással érintkeztetni.

Lehetséges például, hogy először az alumíniumvegyületet érintkeztetjük vízzel, és azután ezeket a ciklopentadienil-vegyülettel.

A jelen találmány tárgya továbbá egy katalizátor, amely a következő komponensek érintkeztetésével kapott termék:

(A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület,
 $(\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x})\text{R}^2_m(\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y})_n\text{MQ}_{3-n}$ (I),
 ahol M, $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$, $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$, R^1 , R^2 , Q, m, n, x és y jelentése a fentiekben megadott, és

(B) víz és egy (II) általános képletű, a fémorganikus vegyület reakcióterméke



ahol R^4 és z jelentése a fentiekben megadott, és az R^4 szubsztituensek közül legalább egy, egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő.

A fémorganikus alumíniumvegyület és a víz mólaránya 1:1 és 100:1 közötti, előnyösen 1:1 és 50:1 között van.

A jelen találmány szerinti katalizátorok komponenseinek érintkeztetésére egy másik lehetséges módszer például, hogy először az alkil-alumínium-vegyületet érintkeztetjük a ciklopentadienil-vegyülettel, és csak ezután a vízzel.

Egy másik megvalósítási mód szerint először a vizet adjuk a monomerhez vagy a polimerizálandó monomerek egyikéhez; ebben az esetben az alkil-alumínium-vegyületet és a ciklopentadienil-vegyületet előzetesen érintkeztetjük, mielőtt a polimerizációs eljárásban fel-

használánk, és ezután hozzuk érintkezésbe a nedves monomerrel vagy monomerekkel.

15 Egy másik megvalósítási mód szerint a vizet egy hidratált sóval együtt, vagy egy inert hordozón, például szilícium-dioxidon adszorbeáltatva reagáltatjuk.

Egy további megvalósítási mód szerint az alkil-alumínium-vegyületet borsav-anhidriddel vagy borsavval reagáltatjuk.

20 Amennyiben a találmány szerinti katalizátort etilén homo- vagy kopolimerizációjában használjuk, különösen kívánatos, hogy a katalizátorkomponenseket oly módon érintkeztessük, hogy a katalizátorban a fémorganikus alumíniumvegyületnek legalább egy része még reagálatlan formában legyen jelen általánosan alkalmazott analitikai módszerekkel kimutatható mennyiségben.

A jelen találmány szerinti katalizátorokat inert hordozók felületére felhordva használhatjuk. Ezt úgy érjük el, hogy az inert hordozó, például a szilícium-dioxid, alumínium-oxid, sztirol-divinil-benzol kopolimer vagy polietilén felületére felhordjuk a ciklopentadienil-vegyületet, vagy a vízzel előreagáltatott alkil-alumínium-vegyületet ezzel a vegyülettel alkotott reakciótermékét, vagy a vízzel előreagáltatott alumínium-alkil-vegyületet, vagy a vízzel előreagáltatott alkil-alumínium-vegyületet, és ezt követően a ciklopentadienil-vegyületet.

30 Az így kapott szilárd vegyület további alkil-alumínium-vegyület hozzáadása után, mely vegyületet adott esetben előreagáltattunk vízzel, előnyösen alkalmazható gázfázisú polimerizációs eljárásokban.

Mint a fentiekben említettük, a jelen találmány szerinti katalizátorokat olefinek polimerizációs reakcióiban használhatjuk.

45 A jelen találmány szerinti katalizátorok érdekes alkalmazási területe az etilén homopolimerizációja, különös tekintettel a HDPE (nagy sűrűségű polietilén) előállítására.

A találmány szerinti katalizátorok egy másik érdekes alkalmazási területe az etilénnek nagyobb szénatomszámú olefinekkel végrehajtott kopolimerizálása.

A jelen találmány szerinti katalizátorok egy különleges alkalmazási területe az LLDPE (lineáris, kis sűrűségű polietilén) előállítása. Az LLDPE-kopolimerek 80 és 99 mól% közötti mennyiségben tartalmaznak etilénegységeket. Sűrűségük 0,87 és 0,95 g/cm³ közötti, és jellemző sajátosságuk az α -olefin-komonomerek egyenletes eloszlása a polimerizációban.

A komonomerként alkalmazható alkalmas olefinek a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefinek, ahol

R jelentése 1–20 szénatomos egyenes, elágazó vagy gyűrűs alkilcsoport, továbbá lehetnek cikloolefinnek.

Alkalmas olefin lehet például a propilén-, 1-butén-, 1-pentén-, 4-metil-1-pentén-, 1-hexén-, 1-oktén-, 1-decén-, 1-dodecén-, 1-tetradecén-, 1-ezadecén-, 1-oktadecén-, 1-ejkozen-, allil-ciklohexén-, ciklopentén-, ciklohexén-, norbornén-, 4,6-dimetil-1-heptén-csoport.

A kopolimerek kis mennyiségben tartalmazhatnak poliénekből származó egységeket, nevezetesen egyenes láncú vagy gyűrűs, konjugált vagy nem konjugált diéneket, például 1,4-hexadiént, izoprént, 1,3-butadiént, 1,5-hexadiént, 1,6-heptadiént.

A kopolimerekben jelen lévő $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefinekből származó, illetve a cikloolefinekből és/vagy a poliénekből származó egységek mennyisége 1–20 mól%.

A jelen találmány szerinti katalizátor alkalmazható továbbá elasztomer kopolimerek előállítására etilén és $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefin polimerizálásával, ahol

R jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport.

A kopolimerek kis mennyiségben tartalmazhatnak poliénekből származó egységeket.

A telített elasztomer kopolimerek 15–85 mól% etilénegységet tartalmaznak, a további alkotók egy vagy több α -olefin és/vagy ciklopolymerizációra képes konjugátlan diolefin. A telítetlen elasztomer kopolimerek az α -olefinek és az etilén polimerizációjából származó egységek mellett kis mennyiségben egy vagy több polién kopolimerizációjából származó telítetlen egységet is tartalmaznak. A telítetlen egységek mennyisége 0,1 és 5 tömeg% közötti lehet, előnyösen 0,2 és 2 tömeg% közötti.

Az eljárás szerint előállítható kopolimereknek értékes tulajdonságaik vannak, például hamutartalmuk alacsony, a komonomerek eloszlása a kopolimer láncban homogén.

Alkalmazható α -olefinek például a propilén, 1-butén-, 4-metil-1-pentén. Ciklopolymerizációra alkalmas nem konjugált diolefinként például az 1,5-hexadién, 1,6-heptadién, 2-metil-1,5-hexadién alkalmazható. Telítetlen egységeket eredményező poliénekként a következő vegyületek használhatók: konjugált egyenes szénláncú diének, például a transz-1,4-hexadién, cisz-1,4-hexadién, 6-metil-1,5-heptadién, 3,7-dimetil-1,6-oktadién, 11-metil-1,10-dodekadién; monociklikus diolefinek, például a cisz-1,5-ciklooktadién és az 5-metil-1,5-ciklooktadién; biciklo-diolefinek, például a 4,5,8,9-tetrahidroindén és a 6-és/vagy 7-metil-4,5,8,9-tetrahidroindén; az alkenil- vagy alkilidén-norbornének, például az 5-etilidén-2-norbornén, 5-izopropilidén-2-norbornén, az exo-5-izopropenil-2-norbornén; policiklikus diolefinek, például a biciklopentadién, triciklo[6.2.1.0^{2,7}]-4,9-undekadién és ennek 4-metil-származékai.

A jelen találmány szerinti katalizátorok egy további érdekes alkalmazási területe a cikloolefin-polimerek előállítása. Monociklusos és policiklusos olefinmonomerek homopolimerizálhatók vagy kopolimerizálhatók, többek között lineáris olefinmonomerekkel is. A jelen találmány szerinti katalizátorokkal előállított cikloolefin-po-

limerekre példákat az 501 370 és a 407 870 számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetünk.

A találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával a polimerizációs eljárást végrehajthatjuk folyadékfázisban, inert szénhidrogén oldószer jelenlétében vagy anélkül, vagy pedig gázfázisban. A szénhidrogén oldószer lehet aromás, például toluol, vagy alifás, például propán, hexán, heptán, izobután, ciklohexán.

A polimerizáció hőmérséklete általában a 0 °C-tól a 250 °C-ig terjedő hőmérséklet-intervallumban van. A HDPE és LLDPE előállításánál a hőmérséklet általában 20 °C és 150 °C között van, előnyösen 40 °C és 90 °C között, míg az elasztomer kopolimerek előállításánál az előnyös hőmérséklet 0 °C és 200 °C között van, előnyösen 20 °C és 100 °C közötti.

A polimerek molekulatömege egyszerűen változtatható a polimerizáció hőmérsékletének változtatásával, a katalizátorkomponensek koncentrációjának vagy típusának megválasztásával, vagy molekulatömeg-szabályzó, például hidrogén alkalmazásával.

A molekulatömeg-eloszlás befolyásolására különböző ciklopentadienil-vegyületek keverékét használjuk, vagy pedig a polimerizációt több lépésben hajtjuk végre, ahol az egyes lépések különböznek a polimerizáció hőmérsékletében és/vagy a molekulatömeg-szabályzó koncentrációjában.

Különösen érdekes eredményeket kapunk, ha a katalizátorkomponenseket a polimerizációs alkalmazás előtt egymással érintkeztetjük. Az érintkeztetési idő általában 1–60 perc, előnyösen 5–20 perc. Az előérintkeztetésnél a ciklopentadienil-vegyület koncentrációja 10^{-2} és 10^{-8} mol/l közötti, míg a koncentrációk az alkil-alumínium és a víz reakciójában 10^{-5} és 10^{-3} mol/l közöttiek. A komponensek előzetes érintkeztetését általában szénhidrogén oldószer jelenlétében és előnyösen egy csekély mennyiségű monomer jelenlétében hajtjuk végre.

Az eljárás lényeges vonásait a következő példákon keresztül mutatjuk be.

Kísérleti módszerek

A polimerek NMR-vizsgálatát 110 °C-on $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ oldószerben hajtjuk végre. A butén százalékos mennyiségét a következő közleményben ismertetett módon számítjuk: „Hsieh és Randall, *Macromolecules*, 1982, 15, 353–360”.

A DSC, (differenciális letapogatásos kalorimetria) vizsgálatokat egy Perkin Elmer-gyártmányú, DSC7 típusú készülékkel hajtjuk végre. A letapogatás sebessége 10 °C/perc; a leírásban a második megolvasztáskor kapott értékeket közöljük.

A viszkozitásokat 135 °C-on mérjük tetrahidronaftalinban (az 1,5-hexadién polimereknél orto-diklór-benzolt használunk).

A molekulatömeg-eloszlást orto-diklór-benzolos oldatban 135 °C-on mérjük GPC-módszerrel, WATERS 150 típusú készüléket alkalmazva.

Az (A) komponenseket a következőképpen állítjuk elő:

Bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid

A bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid Strem-termék.

Bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil

A vegyület előállítását az „Organometallics, 1988, 7, 818–825” közleményben ismertetett eljárás szerint hajtjuk végre.

(Pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-tribenzil

A vegyületet az „Organometallics, 1982, 1, 793” közleménye szerinti módszerrel állítjuk elő.

1,0453 g (Me_5Cp) ZrCl_3 -at (Strem) 30 ml vízmentes etil-éterben szuszpendáltatunk és -78°C -ra hűtünk. Feccskendő alkalmazásával 10 ml 1 mólos, éteres benzil-magnézium-bromid-oldatot adunk hozzá. A reakcióelegyet 1 órán át folyamatosan -70°C -on kevertetjük. Ezután a hőmérsékletet szobahőmérsékletre emeljük, és a keverést további 3 órán át folytatjuk. Az elegyet ezután szárazra pároljuk, pentánnal (60 ml) kezeljük, szűrjük, majd 15 ml-re bepároljuk. Végül egy kristályos, sárga, szilárd anyagot különítünk el szűréssel. 0,89 g, az NMR-analízis szerint tiszta, (Me_5Cp) $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -terméket kapunk.

Dimetil-szilandiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid

a) A tetrametil-ciklopentadienil előállítása

Egy 1 liter térfogatú, ötnyakú, mechanikai keverővel, hűtővel, hőmérővel, csepegtetőtölcsérrel és nitrogénbevezető csappal felszerelt gömblombikba 3,8 g (99,6 mmol) LiAlH_4 -et és 200 ml vízmentes etil-étert táplálunk, miközben a lombikot folyamatosan nitrogéngázzal öblítjük.

Ezután hagyjuk, hogy a lombik hőmérséklete szobahőmérsékletre emelkedjen, és az elegy keverését további 40 órán át folytatjuk.

A lombikot jégfürdővel 0°C -ra hűtjük, majd nagyon lassan 100 ml vizet és ezt követően 100 ml 10 tömeg%-os kénsavat táplálunk a lombikba; két fázis különül el.

A vizes fázist három alkalommal éterrel extraháljuk. Ezután a szerves fázist egyesítjük, először nátrium-hidrogén-karbonát telített oldatával mossuk, azután vízzel mossuk és vízmentes nátrium-szulfáttal szárítjuk.

Szűrés után az éteres oldatot 700 ml-re pároljuk be, és egy 1 liter térfogatú, mechanikai keverővel és hűtővel ellátott gömblombikba tápláljuk be 6,15 g (32,3 mmol) p-toluolszulfonsav-monohidráttal együtt. Az elegyet szobahőmérsékleten 3 órán át kevertetjük.

A lombik fenekén összegyűlt vizes réteget eltávolítjuk, az éteres fázist 50 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, majd ezután vízzel mossuk. Ezt a fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, majd szűrés után az étert teljes mennyiségben elpárologtatjuk. 36,8 g tetrametil-ciklopentadiént (tisztaság=90%, hozam=85%) kapunk. A kapott vegyületet ^1H -NMR-módszerrel jellemezzük.

b) A dimetil-bisz(tetrametil-ciklopentadienil)-szilán előállítása

Egy 2 liter térfogatú, ötnyakú, mechanikai keverővel, hűtővel, hőmérővel, csepegtetőtölcsérrel és nitrogénbevezető csappal ellátott üveg gömblombikba 32 g (262 mmol) tetrametil-ciklopentadiént és 1200 ml vízmentes tetrahidrofuránt táplálunk.

A hőmérsékletet 0°C -ra csökkentjük, és 165 ml butil-lítiumot (1,6 mólos, hexános oldat, 264 mmol) csepegtetünk a lombikba, körülbelül 1,5 óra alatt.

Az elegyet további 10 órán át kevertetjük, és hagyjuk, hogy a hőmérséklet szobahőmérsékletre emelkedjen.

Ezután 17 g (132 mmol) 80 ml vízmentes tetrahidrofuránban feloldott diklór-metil-szilánt csepegtetünk a lombikba körülbelül 1 óra alatt szobahőmérsékleten; ezt követően a lombik teljes tartalmát visszafolyó hűtő alatt 5 napon át forraljuk, amíg végül csaknem teljesen tiszta oldatot kapunk. A tetrahidrofuránt evakuálással elpárologtatjuk, és a maradékot 200 ml petroléterrel (forráspont= $40-70^\circ\text{C}$) extraháljuk. Szűrés és az oldószer evakuációs elpárologtatása után 36,95 g dimetil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-szilánt nyerünk ki. A terméket ^1H -NMR-módszerrel jellemezzük.

c) A dimetil-szilandiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid előállítása

A vegyület előállításánál (csekély módosítással) a következő közleményben ismertetett módszert alkalmazzuk: „Jutzi P., Dickbreder R., Chem. Ber., 1986, 119, 1750–1754”.

Valamennyi műveletet inert gázatmoszféra alatt hajtjuk végre.

9,26 g (30,81 mmol) 170 ml vízmentes tetrahidrofuránban oldott dimetil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-szilánt 0°C -on, 40,5 ml 1,6 mólos, hexános butil-lítium-oldattal kezelünk. A keveréket folyamatosan 16 órán át ugyanezen a hőmérsékleten kevertetjük, majd hagyjuk, hogy szobahőmérsékletre melegedjen, miközben 1 órán át kevertetjük.

Az oldószert teljes mennyiségében elpárologtatjuk, a maradékot kétszer 50 ml hexánnal és egyszer pentánnal mossuk.

A maradékot szárítjuk. 7,85 g lítiumsót kapunk [$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)_2\text{Li}_2$ (1)]. 5,98 g lítiumsót (1) 80 ml vízmentes tetrahidrofuránban (THF) feloldunk és adunk (0°C -on, cseppenként) 7,22 g $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 80 ml tetrahidrofurános szuszpenziójához.

Ezt visszafolyató hűtő alatt 2 órán át forraljuk, majd hagyjuk, hogy szobahőmérsékletre melegedjen. Ezután az oldószert teljes mennyiségében eltávolítjuk. A maradékot kétszer 70 ml forró toluállal (körülbelül 80°C -os) extraháljuk, és az oldatot kristályosítás céljából -30°C -ra hűtjük.

Szűréssel 1,3 g (14,7 tömeg%) kristályos terméket különítünk el. Tisztaságáról ^1H -NMR-módszer alkalmazásával győződünk meg.

Dimetil-szilandiil-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid

a) A bisz(indenil)-dimetil-szilán előállítása

Egy 1 liter térfogatú, háromnyakú, tölcsérrel és nitrogénbevezető csappal ellátott gömblombikba 30 ml indént (257 mmol) és 300 ml vízmentes tetrahidrofuránt adunk. A keveréket -80°C -ra hűtjük, és 170 ml n-butillítiumot (1,6 mólos hexános oldat, 272 mmol) lassan a lombikba csöpögtetünk. Hagyjuk, hogy az elegy felvegye a szobahőmérsékletet, három órán át kevertetjük, és 15,6 ml (129 mmol) diklór-dimetil-szilán 200 ml tetrahidrofurános oldatához adjuk.

Miután egy éjszakán át hagytuk a reakciót lejátszódni, 20 ml vizet adunk a reakcióelegyhez, a fázisokat elkülönítjük, az oldószert evakuálással elpárologtatjuk és a maradékot hexánnal kezeljük, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A hexán elpárologtatása után 38,5 g vörös, olajos terméket kapunk, amit kromatográfiás úton, szilikagélén (eluensként hexánt használva) tisztítunk. A hozam: 18,8 g (51 tömeg%).

b) Dimetil-szilándiil-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid előállítása

A vegyület előállításánál a következő közleményben ismertetett módszert követjük: „W. A. Hermann és munkatársai, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 1511”.

9,4 g 70 ml vízmentes tetrahydrofuránban oldott bisz(indenil)-dimetil-szilánt (32,59 mmol) -78°C -on, 40,7 ml n-butil-lítiummal (1,6 mólos, hexános oldat, 65,2 mmol) cseppenkénti hozzáadásával kezelünk, és így módon zöld oldatot kapunk. Állandó, egy órán át tartó kevertetés mellett az oldatot hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni.

Az oldatot, melynek színe pirosra változott, cseppenként körülbelül 1 óra alatt, szobahőmérsékleten 12,4 g $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (32,9 mmol) 70 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készített szuszpenziójához adagoljuk, majd 18 órán át kevertetjük. Narancssárga-sárga csapadék képződik.

Az oldószert evakuálással eltávolítjuk, és a reakcióelegy térfogatát így módon felére csökkentjük. A csapadékot szűrővel elkülönítjük, először kis mennyiségű tetrahydrofuránnal, majd etil-éterrel -20°C -on mossuk.

A hozam: 4,97 g (34 tömeg%).

Etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahydroindenil)-cirkónium-diklorid

a) Az 1,2-bisz(indenil)-etán előállítása

Az előállításnál a következő közleményben ismertetett előállítási módszert alkalmazzuk: „Ewen J., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 6544, Suppl. mat.”

Egy 1 liter térfogatú, kétnyakú gömb lombikban 500 ml tetrahydrofuránban, inert atmoszférában 50,8 g indént (437 mmol) oldunk, majd -78°C -ra hűtünk. Ezután cseppenként, körülbelül 1 óra alatt 175 ml n-butil-lítiumot (2,5 mólos hexános oldat, 437,5 mmol) lassan hozzácsepegtetünk. Az elegyet 4 órán át kevertetjük, miközben hagyjuk, hogy szobahőmérsékletre melegedjen.

Az elegyet ismét -78°C -ra hűtjük, és 40,42 g (215 mmol) 100 ml tetrahydrofuránban oldott 1,2-dibrom-etánt csepegtetünk hozzá körülbelül 20 perc alatt. A beadagolást követően a hőmérsékletet 50°C -ra emeljük, és 12 órás kevertetés után az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük, és 20 ml vizet adunk hozzá.

A szerves fázist szárítjuk, és a maradékot pentánnal extraháljuk.

Vákuumos bepárlással 28,65 g terméket kapunk. A hozam: 51,6 tömeg%.

b) Az etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid előállítása

Egy 250 ml-es, kétnyakú, hűtővel ellátott gömb lombikba 8 g (31 mmol) 1,2-bisz(indenil)-etánt és 100 ml vízmentes tetrahydrofuránt adunk. Sárga oldatot kapunk.

Miután az oldatot -78°C -ra hűtöttük, 40 ml n-butil-lítiumot (1,6 mólos hexános oldat, 64 mmol) csepegtetünk az oldathoz. Csapadék válik ki, mely melegítésre újra feloldódik, vöröses-sárgás oldat áll elő.

Egy 250 ml-es, négynyakú, hűtővel ellátott gömb lombikba 8,67 g ZrCl_4 -et (37,2 mmol) adunk. Miután -196°C -ra hűtöttük, a lombikba 50 ml tetrahydrofuránt kondenzálunk (igen erősen exoterm reakció). Hagyjuk, hogy a lombik szobahőmérsékletre melegedjen, majd tartalmát 40 percen át visszafolyó hűtő alatt forraljuk.

A ZrCl_4/THF addukt oldathoz szobahőmérsékleten, állandó kevertetés mellett a bisz(indenil)-etán lítiumsójának oldatát adjuk, és a kapott elegyet 20 percen át sötétben kevertetjük.

Az oldatba 0°C -on HCl -gázt buborékoltatunk. Sárga oldatot kapunk, amelyben ugyanilyen színű csapadék van. Az oldószert egy részének vákuumos eltávolításával az oldatot töményítjük, majd -20°C -ra hűtjük, és leszűrjük. A csapadékot diklór-metános extrakcióval tovább tisztítjuk. 2,3 g (14,7 tömeg%) terméket kapunk.

c) Az etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahydroindenil)-cirkónium-diklorid előállítása

A vegyület előállításánál a következő közleményben leírtak szerint járunk el: „F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner és H. H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. 288, 1985, 63”.

Szobahőmérsékleten, autoklávban 10 MPa H_2 mellett fél órán keresztül 1 g etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid (2,4 mmol) és 80 mg PtO_2 25 ml CH_2Cl_2 -vel készült szuszpenzióját hidrogénezzük. A reakcióelegyet 500 ml CH_2Cl_2 -vel hígítjuk, szűrjük, majd az oldószert evakuálással eltávolítjuk.

A maradékot pentánnal mossuk, forró toluolból újra kristályosítjuk. 640 mg (64 tömeg%) terméket kapunk.

A bisz(indenil)-cirkónium-diklorid előállítása

Az eljárás valamennyi műveletét inert atmoszférában hajtjuk végre.

20 ml vízmentes tetrahydrofuránban 7,0 ml indént (60 mmol) oldunk, majd az oldatot -78°C -ra hűtjük és 40 ml n-butil-lítiummal (1,5 mólos hexános oldat, 60 mmol) kezeljük. Az elegyet szobahőmérsékletre melegítjük. Vörös színű oldatot kapunk.

Egy 100 ml térfogatú, visszafolyó hűtővel felszerelt gömb lombikban 7 g ZrCl_4 -et (30 mmol) -78°C -ra hűtünk, és 30 ml tetrahydrofuránnal kezelünk (exoterm reakció). Ezután az egész reakcióelegyet visszafolyó hűtő alatt körülbelül 30 percen át forraljuk, amíg áttetsző, barna színű oldatot kapunk.

A ZrCl_4/THF addukt oldathoz szobahőmérsékleten, indenil-lítium-oldatot adunk. 2 órán át kevertetjük (sárga szuszpenzió képződik), majd az oldószert teljes mennyiségét elpárologtatjuk.

A maradékot etil-éterrel szuszpendáljuk, szűrjük, többször éterrel mossuk, majd diklór-metánnal extraháljuk.

Az oldatot szárítjuk, a terméket éterrel, majd pentánnal mossuk: 4,35 g bisz(indenil)-cirkónium-dikloridot kapunk (36,8 tömeg%).

Etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-diklorid

a) A 4,7-dimetilidén előállítása

A szintézisnél a következő közleményben ismertetett eljárást követjük: „Organometallics, 1990, 9, 3098” (54% hozam p-xilolból).

b) 1,2-Bisz(4,7-dimetil-3-indenil)-etán előállítása

350 ml tetrahydrofuranban 38,2 g (265 mmol) 4,7-dimetil-indént oldunk és az oldatot 0 °C-ra hűtjük. 2,5 óra alatt cseppenként 165 ml n-butil-lítiumot (1,6 mólos hexános oldat, 264 mmol) adunk hozzá. Miután szobahőmérsékletre melegedett az oldat, 4 órán át kevertetjük. A 4,7-dimetil-indenil-lítium lila oldatát kapjuk. Az oldatot -70 °C-ra hűtjük és 25,3 g (135 mmol) 1,2-dibrom-etánt 150 ml tetrahydrofuranban oldva körülbelül 35 perc alatt hozzácsepegtetünk. Miután hőmérsékletét szobahőmérsékletre emeltük, a kapott halványsárga színű oldathoz vizet adunk. A szerves fázist elkülönítjük és Na₂SO₄ felett szárítjuk. Az oldószert evakuálással eltávolítjuk. 20 g nyersteget kapunk (48 tömeg%-os hozam).

c) Rac- és mezo-etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-diklorid előállítása

10 g 1,2-bisz(4,7-dimetil-3-indenil)-etán (31,8 mmol) 80 ml tetrahydrofuranos szuszpenzióját kanülön keresztül 2,82 g (70,3 mmol) KH 160 ml tetrahydrofuranos kevert szuszpenziójához adjuk.

Miután a hidrogénfejlődés alábbhagyott, a kapott barnás oldatot a fölös KH-tól elkülönítjük. Ezt az oldatot és 12 g ZrCl₄(THF)₂ (31,8 mmol) 250 ml tetrahydrofuranos oldatot együtt, cseppenként kanülön keresztül 50 ml, hevesen kevertetett tetrahydrofuránt tartalmazó lombikba tápláljuk körülbelül 3 óra alatt.

Sárga oldat és csapadék képződik. Az oldószer evakuációs eltávolítását követően a narancssárga maradékot (racém és mezo-izomerek 2,33:1 arányú keveréke az ¹H-NMR-vizsgálatok szerint) CH₂Cl₂-vel extraháljuk, amíg a narancssárga színű termék kioldódik. A kapott 1,7 g sárga, szilárd anyag egyetlen sztereoizomer, nevezetesen a mezo (11,3 tömeg% hozam).

A CH₂Cl₂ elpárologtatása után a narancssárga oldatból 4,9 g narancssárga, szilárd anyag marad vissza, amely megfelel 93,7 tömeg% racém és 6,3 tömeg% mezo-izomernek (32,5 tömeg% hozam). A szilárd anyagot ezután -20 °C-on toluolból átkristályosítjuk.

1. példa

Etilén polimerizálása toluolban (Me₅Cp)₂ZrCl₂-vel

Egy 1 liter térfogatú, mágneses keverővel ellátott, 50 °C-on termosztált Büchi-autoklávba 400 ml toluolt táplálunk nitrogénatmoszférá alatt. A nitrogéngázt 1 × 10⁵ Pa nyomású etilénnel kiöblítjük a reaktorból. 10 ml toluolban 16,2 mg (Me₅Cp)₂ZrCl₂-t oldunk, és az oldatból 0,06 ml-t adunk egy másik 10 ml toluolos oldathoz, mely triizobutil-alumínium és víz reakciótermékét tartalmazza. Az oldat Al-tartalma 2,04 mmol és víztartalma 1,7 mmol (Al/H₂O=1,2; Al/Zr=9000). Az oldatot 5 perces öregítés után etilénárammal az autoklávba fecskendezzük. A reakciót 50 °C-on, 4 × 10⁵ Pa

etilénnyomás mellett 1 órán át folytatjuk. A polimerhozam: 6,63 g (I.V.=9,9 dl/g).

2. példa

Etilén polimerizálása toluolban (Me₅Cp)₂ZrCl₂-vel

Az 1. példában ismertetett eljárást követjük annyi eltéréssel, hogy a katalizátoroldatot a következőképpen állítjuk elő: 12,8 mg (Me₅Cp)₂ZrCl₂-t 10 ml toluolban oldunk, és az oldatból 0,08 ml-t adunk 10 ml másik toluolos oldathoz, mely a triizobutil-alumínium és a víz reakciótermékét tartalmazza. A második oldat Al-tartalma 2,04 mmol, víztartalma 0,68 mmol (Al/H₂O=3; Al/Zr=8650). 7,78 g polimert kapunk (I. V.=6,18 dl/g).

3–6. példa

Etilén polimerizációja propánban

Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel

Egy 4,25 liter térfogatú acél, mágneses keverővel ellátott autoklávba nitrogénatmoszférában 2 liter cseppfolyós propánt és az 1. táblázatban megadott mennyiségű vizet mérünk. Az oldathoz 3,4 mmol alumínium-triizobutil 10 ml toluolos oldatát és 1,00 mg Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-t adunk hozzá. 5 perc után a monomert nem tartalmazó autokláv hőmérsékletét 50 °C-ra állítjuk be, és etilént táplálunk az autoklávba 7,1 × 10⁵ Pa abszolút nyomáson, 2 órán át.

Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

7. példa

Etilén polimerizációja propánban

Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel

Egy 4,25 liter térfogatú acél, lapátos keverővel ellátott autoklávba száraz nitrogénatmoszférá alatt 2,75 liter cseppfolyós propánt táplálunk. A hőmérsékletet 50 °C-ra emeljük és 10 ml toluolos TIBAL- (4,5 mmol) oldatot adunk hozzá, mely oldathoz 2,25 mmol vizet adunk (reakcióidő=30 perc; reakcióhőmérséklet=0 °C; Al/H₂O mólarány=2,0), s melyet 1,00 mg Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel 5 percen át monomer távollétében előzetesen érintkeztetünk. Ezután 8,1 atm-ás abszolút nyomáson 2 órán át etilént táplálunk az autoklávba. Az el nem reagált monomer eltávolítása után a polimert elkülönítjük, metanolal mossuk és vákuumban szárítjuk. 16 g polimert kapunk (I. V.=2,93 dl/g).

8. példa

Etilén polimerizációja propánban

Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel

A 7. példában ismertetett eljárást követjük annyi eltéréssel, hogy 0,45 mmol vizet használunk (Al/H₂O mólarány=10,0). 100 g polimert kapunk (I. V.=0,95 dl/g).

9. példa

Etilén polimerizációja propánban

Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel

A 7. példánál ismertetett eljárást követjük annyi eltéréssel, hogy 0,3 mmol vizet használunk (Al/H₂O mólarány=15,0). 60 g polimert kapunk (I. V.=0,93 dl/g).

10–14. példa

Etilén polimerizációja hexánban

 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ -vel

Egy 1 liter térfogatú, mágneses keverővel felszerelt üveg autoklávba nitrogénatmoszféra alatt 0,4 liter hexánt (víztartalma 2 ppm) és a 2. táblázatban feltüntetett mennyiségű vizet adunk. Ezután 1 mólos, toluolos alumínium-triizobutil-oldatból 1,8 ml-t és a 2. táblázatban megadott mennyiségben $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ -t táplálunk a reaktorba. A monomert nem tartalmazó autokláv hőmérsékletét 5 perc után 50 °C-ra állítjuk be, majd 4×10^5 Pa abszolút nyomáson körülbelül 1 órán keresztül etilént vezetünk bele.

Az eredményeket a 2. táblázatban közöljük.

A) Összehasonlító példa

A 14–18. példánál ismertetett eljárást követjük annyi módosítással, hogy metil-alumoxánt (MAO) használunk TIBAL és víz helyett.

A kereskedelembe beszerezhető MAO-t (Schering, molekulatömeg 1400) 30%-os toluolos oldatban használjuk. Az illékony részek vákuumos eltávolítása után az üvegszerű anyagot aprítjuk, mígnem fehér port kapunk. A port vákuumban (133,3 Pa) 40 °C-on, 4 órán át kezeljük. A továbbiakban a kapott 0,89 mmol port használjuk.

Az eredményeket a 2. táblázatban közöljük.

15. példa

Etilén polimerizációja propánban $\text{rac-C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -vel

Vízmentes nitrogénatmoszférában egy 4,25 liter térfogatú, lapátos keverővel felszerelt, acél autoklávba 1,8 liter cseppfolyós propánt adunk. A hőmérsékletet 50 °C-ra emeljük, és toluolos TIVAL (2,1 mmol) oldatot adunk hozzá, melyhez előzetesen 1,05 mmol vizet adunk (reakcióidő=30 perc; reakcióhőmérséklet=0 °C; Al/H₂O mólarány=2,0), és előzetesen 1,0 mg $\text{rac-C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -vel monomer távollétében 5 percen át érintkeztetünk (Al/Zr mólarány=1000). Ezután $8,1 \times 10^5$ Pa abszolút nyomáson 2 órán át etilént táplálunk az autoklávba. Az elreagálatlan monomer eltávolítása után a polimert metanolos mosással elkülönítjük, vákuumban szárítjuk. 107 g polimert kapunk (I. V.=2,2 dl/g).

16. példa

Etilén polimerizációja toluolban

 $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -val

Nitrogénatmoszférában egy 250 ml-es, mágneses keverővel felszerelt, 50 °C-ra termosztált, üveg autoklávba 90 ml toluolt adunk. A nitrogént 10⁵ Pa nyomáson etilénese feltöltéssel eltávolítjuk. Ezután 1,1 mg $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -at 10 ml toluolban feloldunk, valamint annyi Al_iBu₃ és víz reakciójával előállított reakcióterméket adunk az oldathoz (Al/H₂O=1,63), hogy az oldatban az Al/Zr mólarány=1000 legyen. 5 perces öregítés után az oldatot etilénáramban az autoklávba fecskendezzük. A polimerizációt 50 °C-on, 4×10^5 Pa etilénnyomás mellett 1 órán át folytatjuk. 2,5 g polietilént kapunk (I. V.=8,14 dl/g).

17. példa

Etilén/propilén kopolimerizáció toluolban

 $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -val

A 16. példában ismertetett eljárást követjük annyi módosítással, hogy etilén/propilén keveréket (C₃/C₅=5) használunk, melyet folyamatosan táplálunk be 0,5 l/óra betáplálási sebességgel az autoklávba. 2,45 g kopolimert kapunk, mely 30 mól% propilént tartalmaz (I. V.=1,99 dl/g). Az olvadási hőmérséklet (T_m) 73,8 °C.

18–24. példa és B) összehasonlító példa

Etilén/propilén kopolimerizáció toluolban

Vízmentes nitrogénatmoszféra alatt egy 250 ml térfogatú, mágneses keverővel felszerelt, 50 °C-on termosztált üveg autoklávba 90 cm³ 0,55 mmol vizet tartalmazó toluolban 2,2 mmol alumínium-alkilt és 10 ml vízmentes toluolban feloldva 0,0022 mmol metallocént táplálunk. A rendszert 5 percen át monomermentes állapotban állni hagyjuk, majd 5×10^5 Pa abszolút nyomáson etilén és propilén elegyét tápláljuk be a szükséges mennyiségben. A monomer elegyet folyamatosan vezetjük az autoklávba, miközben a teljes kísérlet során kevertetjük, és a gázelegyet folyamatosan 0,5 l/perc sebességgel elvezetjük. A kísérlet végén a katalizátort 1 ml metanol befecskendezésével deaktiváljuk. A polimer oldatot 10 ml 0,5 n HCl-oldattal mossuk, majd a polimert metanollal kicsapjuk. A polimert leszűrjük, vákuum alatt súlyállandóságig szárítjuk.

Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg, a kapott polimerek jellemzőit a 4. táblázatban közöljük.

25. példa

Etilén/propilén kopolimerizáció cseppfolyós propilénben $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -vel

Egy 2 liter térfogatú, rozsdamentes acél autoklávba 480 g 1,2 mmol H₂O-t tartalmazó propilént táplálunk, majd hőmérsékletét 50 °C-ra emeljük. Ezután $7,5 \times 10^5$ Pa túlnyomás eléréséig etilént adunk hozzá, és 10 ml toluolban oldva 0,0047 mmol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -t és 9,5 mmol Al_iBu₃-at 8 perces előzetes érintkeztetést követően. Az etiléntúlnyomást a kísérlet teljes időtartama alatt állandóan tartjuk, és a reakcióelegyet 1 órán át 52 °C-on folyamatosan kevertetjük. Az el nem reagált monomer eltávolítása után, szárítást követően 150 g amorf polimert kapunk (I. V.=2,37 dl/g). Az infravörös spektroszkópiai vizsgálattal meghatározott propiléntartalom 39 mól%.

26. példa

Etilén/butén kopolimerizáció cseppfolyós

buténben $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -vel

Egy 1 liter térfogatú, rozsdamentes acél autoklávba 255 g butént táplálunk, majd a hőmérsékletet 50 °C-ra emeljük, és egy oldatot adunk hozzá, melyet 0,16 ml $4,34 \cdot 10^{-3}$ mólos, toluolos $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ oldatból és 2,45 ml 0,4 mólos, toluolos Al_iBu₃ oldatból állítunk elő 7,5 ml, 1,12 mmol H₂O-t tartalmazó toluollal oly módon, hogy az oldatkomponenseket a hozzáadás előtt 5 percen át előzetesen érintkeztetjük. Ezután 4×10^5 Pa túlnyomás eléréséig etilént táplálunk az au-

toklávba, a nyomást állandó értéken tartjuk, miközben 1 órán át 50 °C-on az autokláv tartalmát kevertetjük. Az el nem reagált monomer eltávolítása és szárítás után 7,9 g amorf polimert kapunk (I. V.=2,96). A buténtartalom ¹³C–NMR-vizsgálattal meghatározva 29,1 mól%.

27. példa

*Etilén/propilén/etilidén-norbornén
terpolimerizáció cseppfolyós buténben
C₂H₄(H₄Ind)₂ZrCl₂-vel*

A 25. példánál ismertetett eljárást követjük anynyi módosítással, hogy a reakcióelegyhez 10 ml 2-etilidén-norbornént (ENB) adunk. A polimerizációt 51 °C-on, 45 percen át folytatjuk. Az el nem reagált monomer eltávolítása és a polimer szárítása után 76 g amorf terpolimert kapunk, mely 45 mól% propilént, 53,7 mól% etilént és 1,3 mól% ENB-t tartalmaz. (I. V.=1,62 dl/g).

28–30. példa

*Etilén/propilén kopolimerizáció toluolban
Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel*

Nitrogénatmoszféra alatt egy 250 ml-es, mágneses keverővel felszerelt, a polimerizáció hőmérsékletén termosztált, üveg autoklávba 90 ml toluolban 2,2 mmol feloldott alumínium-alkil betáplálunk. A 90 ml toluolba előzetesen 0,55 mmol vizet és 0,0022 mmol, 10 ml vízmentes toluolban feloldott metallocént oldottunk fel. A monomer betáplálása előtt 5 percet várunk, majd 5 × 10⁵ Pa abszolút nyomáson a kívánt arányban etilén és propilén elegyét tápláljuk be. A kísérlet teljes időtartama alatt az autoklávot kevertetjük, a monomer elegyet folyamatosan tápláljuk be, és a gázelegyet folyamatosan 0,5 l/perc sebességgel vezetjük el, miközben a hőmérsékletet állandóan tartjuk. A kísérlet végén a katalizátort 1 ml metanol befecskendezésével deaktiváljuk, a polimer oldatot 10 ml 0,5 N HCl-oldattal mossuk, és a polimert metanollal kicsapatjuk. A polimert leszűrjük, új állandóságig vákuum alatt szárítjuk.

Az eredményeket az 5. táblázatban mutatjuk be. A kapott polimer jellemző adatait a 6. táblázatban közöljük.

31–32. példa

Etilén/butén kopolimerizáció cseppfolyós buténben

Egy 1 liter térfogatú, acél autoklávba a kívánt mennyiségű 1-butént tápláljuk. A hőmérsékletet 50 °C-ra emeljük, és 10 ml toluolt táplálunk be, mely oldott állapotban az 5. táblázatban megadott mennyiségű metallocént, AliBu₃-at és H₂O-t tartalmaz. Ezután a kívánt túlnyomás eléréséig etilént táplálunk az autoklávba, és a nyomást a kísérlet teljes időtartama alatt fenn tartjuk. Az autoklávot 50 °C-on, 1 órán át folyamatosan kevertetjük. Az el nem reagált monomer eltávolítása után a polimert metanolos mosással elkülönítjük és vákuum alatt szárítjuk.

Az eredményeket a 7. táblázatban közöljük. A kapott polimer jellemző adatait a 8. táblázatban adjuk meg.

33. példa

*Etilén/propilén/izoprén terpolimerizáció toluolban
Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂-vel*

Vízmentes nitrogén alatt egy 250 ml térfogatú, mágneses keverővel felszerelt, 50 °C-os állandó hőmérsékleten tartott, üveg autoklávba 2,2 mmol 90 cm³ toluolban oldott AliBu₃-at táplálunk be. A 90 ml toluol 0,55 mmol H₂O-t és 0,022 mmol dimetil-szilandiilbisz(tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot tartalmazott. A monomer betáplálása előtt 5 percet várunk, majd a kívánt arányban etilént és propilént tartalmazó elegyet táplálunk be 5 × 10⁵ Pa abszolút nyomáson. Az autoklávba az elegy betáplálását követően azonnal 5 ml izoprént adunk. A monomer elegyet folyamatosan vezetjük az autoklávba állandó kevertetés közben, a kísérlet teljes időtartama alatt, és folyamatosan 0,5 l/perc sebességgel vesszük el a gázelegyet. A kísérlet végén a katalizátort 1 ml metanol befecskendezésével deaktiváljuk. A polimer oldatot 10 ml 0,5 n HCl-oldattal mossuk, és a polimert metanollal kicsapatjuk. A polimert leszűrjük, vákuum alatt súlyállandóságig szárítjuk. 0,35 g terpolimert kapunk, mely 6,6 mól% propilént, 89,6 mól% etilént és 3,8 mól% izoprént tartalmaz. ¹H–NMR-vizsgálat szerint.

34. példa

Etilén/propilén/cisz-1,4-hexadién terpolimerizáció toluolban (Me₂Cp)₂ZrCl₂-vel

Vízmentes nitrogénatmoszférában egy 250 ml térfogatú, nyomásálló, mágneses keverővel felszerelt, állandó 50 °C-os hőmérsékleten tartott üveg autoklávba 2,2 mmol 90 cm³ toluolban oldott AliBu₃-at táplálunk. A 90 cm³ toluol 0,55 mmol vizet és 0,0022 mmol 10 ml vízmentes toluolban oldott dimetil-szilandiilbisz(tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot tartalmazott. A monomereket 5 perc várakozás után tápláljuk be 5 × 10⁵ Pa abszolút nyomáson a kívánt etilén/propilén arány mellett. A monomerek betáplálását követően azonnal 5 ml cisz-1,4-hexadiént adunk az autoklávba. A monomer elegyet folyamatosan vezetjük az autoklávba, amit a kísérlet teljes időtartama alatt keverünk, és közben folyamatosan elvesszük a gázelegyet 0,5 l/perc sebességgel. A kísérlet végén a katalizátort 1 ml metanol befecskendezésével deaktiváljuk. A polimer oldatot 10 ml 0,5 n HCl-oldattal mossuk, a polimert metanollal kicsapatjuk. A polimert szűrjük, súlyállandóságig szárítjuk. 1,6 g 6,33 mól% propilént, 93,31 mól% etilént és 0,36 mól% hexadiént tartalmazó terpolimert kapunk az ¹H–NMR-vizsgálat eredményei szerint.

35. példa

Propilénpolimerizáció toluolban (Me₃Cp)₂ZrMe₂-vel

Nitrogénatmoszféra alatt egy 250 ml térfogatú, mágneses keverővel ellátott, 20 °C-os állandó hőmérsékleten termosztált, üveg autoklávba 10 ml toluolt táplálunk. 5 ml toluolban feloldunk 5,87 mg (Me₃Cp)₂ZrMe₂-t, és ehhez az oldathoz hozzáadunk 5 ml toluolt, amely 2,23 g-ot tartalmaz az AliBu₃ és a víz reakciójának termékéből

(Al/H₂O=1,63). Al/Zr molarány=1000. 5 perc várakozás után az oldatot propilénatmoszféra alatt az autoklávba fecskendezzük. A polimerizációt 20 °C-on és 4 × 10⁵ Pa propilénnyomás mellett 4 órán keresztül folytatjuk. 8 ml propilén oligomert kapunk.

36–40. példa

1,5-Hexadién polimerizáció (Me₅Cp)₂ZrMe₂-vel

a) Az izobutil-alumoxánok előállítás

Nitrogénáram alatt egy 250 ml térfogatú, háromnyakú, mágneses keverővel, hűtővel, csepegtetőtölcsérrel és nitrogénbevezető csappal ellátott üvegreaktorba 29,32 g frissen desztillált és hidridektől mentes triizobutil-alumíniumot (TIBAL) táplálunk, és azután 84,85 g vízmentes toluolt adunk hozzá.

Egy, a nitrogénáramhoz csatlakozó elpárologtatóba a 9. táblázatban megadott mennyiségben vizet juttatunk. A TIBAL-oldatot keverés közben 0 °C-ra hűtjük, a nitrogént pedig 150 percen keresztül membránkompresszor segítségével keringetjük. Ezután az oldatból 20 ml mintát veszünk (A minta).

Ezt követően, a fentiek szerint eljárva, a 9. táblázatban megadott mennyiségű víz betáplálását hajtjuk végre, és az oldatból a megfelelő mintákat kivesszük (B–E minták).

b) Az 1,5-hexadién polimerizálása

Nitrogén alatt egy 100 ml térfogatú üveg vizsgálati csőbe 1,95 mg (Me₅Cp)₂ZrMe₂-t, 16,3 ml toluolt és az Al_iBu₃ és víz reakciójának termékéből, ahol az Al_iBu₃ és a víz molaránya 3, 3,7 ml, 1,35 mólos, toluolos oldatát adjuk (A minta). 5 perc után 20 ml 1,5-hexadiént adunk hozzá, és a reakciót 20 °C-on, 4 órán át folytatjuk.

Ugyanezeket a műveleteket ismételjük meg úgy, hogy az Al_iBu₃-at és a vizet különböző molarányokban reagáltatjuk, és a reakció termékét használjuk (B–E minták).

A kapott polimerek hozamát és jellemző tulajdonságait a 9. táblázatban adjuk meg.

41. példa

5 Etilén/2-norbornén kopolimerizációja toluol/hexán elegyben C₂H₄(H₄Ind)₂ZrCl₂-vel

Egy 100 ml térfogatú, mágneses keverővel felszerelt üveg Schlenk-reaktorcsőbe 70 ml toluolt és 1,8 g TIBAL-t adunk. 5 perc várakozás után 0,0816 ml vizet adunk hozzá (Al/H₂O molarány=2). Az oldatot 20 percen át kevertetjük. Ezután 4,71 g, 25 ml hexánban oldott 2-norbornént fecskendezünk a reaktorcsőbe injekciós fecskendővel. Ezután a csőben lévő oldatot etilénáram alatt egy 250 ml-es, mágneses keverővel ellátott üveg autoklávba mérjük, melyet előzőleg nitrogénnel, majd etilénnel öblítettünk át. A nitrogénáramot 5 perc után állítjuk le, és az autoklávot 1 atm-ás etilénnel telítjük. Ezzel párhuzamosan 3,87 mg C₂H₄(H₄Ind)₂ZrCl₂-t 5 ml toluolban oldunk. Ezt az oldatot az autoklávba mérjük (Al/Zr molarány=1000). Az autoklávot 22 °C-on tartjuk 1 órán keresztül, állandó kevertetés mellett. Az autokláv tartalmát eltávolítjuk, szűrjük, és a szilárd anyagot két rész etanol és egy rész sósav elegyével 1 órán át kezeljük. A szilárd anyagot ezután leszűrjük, vízzel semleges pH-ig mossuk, 50 °C-on vákuumban 8 órán át szárítjuk. 3,2 g amorf polimert kapunk.

42. példa

30 Etilén/2-norbornén kopolimerizálása toluol/hexán elegyben C₂H₄(H₄Ind)₂ZrCl₂-vel

A 41. példában ismertetett eljárást követjük annyi módosítással, hogy 62,5 ml toluolt és 1,8 g TIBAL-t táplálunk a Schlenk vizsgálati csőbe, ezt követően 7,06 g 2-norbornént 37,5 ml hexánban a csőbe fecskendezünk. 2,6 g amorf polimert kapunk. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g) 59,6 °C.

1. táblázat

Etilénpolimerizáció propánban Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂/Al_iBu₃/H₂O-val

Példák	Zr (μmol)	H ₂ O (mmol)	Al/O (mol)	Al/Zr (mol)	Hozam (g)	Aktivitás (Kg _{PE} /g _{Zr} /h)	I. V. (dl/g)
3.	2,2	2,27	1,5	1566	75	189,4	2,54
4.	2,2	1,13	3,0	1566	68	171,7	1,17
5.	2,2	0,45	7,6	1566	72	181,8	1,21
6.	2,2	0,30	11,3	1566	5	12,6	n.d.

I. V. = intrinszik viszkozitás

2. táblázat

Etilénpolimerizáció hexánban Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂/Al_iBu₃/H₂O-val

Példák	Zr (μmol)	H ₂ O (mmol)	Al/O (mol)	Al/Zr (mol)	Hozam (g)	Aktivitás (Kg _{PE} /g _{Zr} /h)	I. V. (dl/g)
10.	0,21	–	–	8500	3,3	170	3,64
11.	0,22	0,18	10	8200	21,1	1045	3,95

2. táblázat (folytatás)

Példák	Zr (μmol)	H ₂ O (mmol)	Al/O (mol)	Al/Zr (mol)	Hozam (g)	Aktivitás (Kg _{PE} /g _{Zr} /h)	I. V. (dl/g)
12.	0,22	0,36	5	8200	22,2	1112	4,14
13.	0,25	0,90	2	7300	24,5	1048	3,62
14.	0,21	1,80	1	8500	18,0	928	3,33
Összetétel A	0,10	0,89	1	8000	4,0	408	3,10

I. V. = intrinszik viszkozitás

3. táblázat
Etilén/propilén-kopolimerizáció – szintézis

Példák	Katalizátor	Al/O (mol)	T _p (°C)	Betáplálás C ₃ /C ₂ (mol)	t _p (perc)	Aktivitás (Kg _p /g _{Zr} /h)
18.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	7	60	16,5
19.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	60	7	90	17,5
20.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	10	135	11,1
21.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	15	120	7,3
22.	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	2	90	16,0
23.	C ₂ H ₄ (H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	2	60	30,5
24.	C ₂ H ₄ (H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Et ₃ /H ₂ O	4	50	2	120	11,5
Összetétel B	C ₂ H ₄ (H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Et ₃ /H ₂ O	4	50	2	120	1,6

Me=metil, Me₄Cp=2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil, Ind=indenil, H₄Ind=4,5,6,7-tetrahydro-indenil4. táblázat
Etilén/propilén-kopolimerizáció – jellemzés

Példa	% C ₃ – I.R. (mol)	I. V. (dl/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
18.	16,5	1,74	64,4	6,3
19.	22,2	1,28	amorf	–
20.	18,0	1,58	70,5	15,5
21.	33,0	1,02	amorf	–
22.	25,0	1,0	amorf	–
23.	29,5	1,65	amorf	–
24.	30,3	1,93	44,7	2,5
Összetétel B	16,0	0,50	39,0	9,2

I. V. = intrinszik viszkozitás

5. táblázat
Etilén/propilén-kopolimerizáció – szintézis

Példa	Katalizátor	Al/O (mol)	T _p (°C)	Betáplálás C ₃ /C ₂ (mol)	t _p (perc)	Aktivitás (Kg _p /g _{Zr} /h)
28.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	20	1	15	44,0
29.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	1	15	34,6
30.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	4	50	5	90	12,5

Me=metil, Me₄Cp=2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil

6. táblázat
Etilén/propilén-kopolimerizáció – jellemzés

Példák	% C ₃ – ¹³ C NMR (mol)	I. V. (dl/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
28.	2,38	2,92	115,6	130,8
29.	2,50	n.d.	114,7	82,2
30.	6,70	2,11	101,3	55,3

I. V. =intrinszik viszkozitás

7. táblázat
Etilén/butén-kopolimerizáció – szintézis

Példák	Katalizátor	Al/O (mol)	C4 (g)	P _{C2} (atm)	Zr (mmol · 10 ⁻⁴)	Al (mmol)	Aktivitás (Kg _p /g _{Zr} /h)
31.	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	6	260	4	6,51	2,33	860,5
32.	C ₂ H ₄ (H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂ /Al _i Bu ₃ /H ₂ O	6	260	20	4,74	2,48	513,5

Me=metil, Me₄Cp=2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil, H₄Ind=4,5,6,7-tetrahydro-indenil

8. táblázat
Etilén/butén-kopolimerizáció – jellemzés

Példák	% C ₄ – ¹³ C NMR (mol)	I. V. (dl/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	Sűrűség (g/cc)
31.	6,4	3,46	89,9	36,8	0,899
32.	n.d.	n.d.	66,0	19,0	0,885

I. V. =intrinszik viszkozitás

9. táblázat
1,5-Hexadién-polimerizáció – jellemzés

Példák	Minta	H ₂ O		Al/H ₂ O (mol)	Dién	Hozam (g)	Aktivitás (g _{POL} /g _{Zr})	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	I. V. (dl/g)
		ml	mmol							
36.	A	0,912	50,65	3	20	0,45	980	179,6	42,1	0,40
37.	B	0,255	14,15	2,25	20	0,85	1860	178,3	40,3	0,45
38.	C	0,103	5,7	2	20	1,36	2980	177,7	42,2	0,41
39.	D	0,234	13	1,5	20	7,07	15 500	177,0	43,1	0,35
40.	E	0,165	9,13	1,2	20	8,75	19 200	175,4	41,9	n.d.

I. V. =intrinszik viszkozitás

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Olefinpolimerizációs katalizátor, azzal jellemezve, hogy a következő komponensek érintkeztetésével kapott termék:

(A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület, $(C_5R^1_{x-m}H_{5-x})R^2_m(C_5R^1_{y-m}H_{5-y})_nMQ_{3-n}$ (I), ahol

M jelentése Ti, Zr vagy Hf fém;

$C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ egyformán vagy különbözőképpen szubsztituált ciklopentadienil-gyűrűk;

R¹ szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–20 szénatomos alkil-, alkenil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport, mely tartal-

45

mazhat Si- vagy Ge-atomokat, vagy Si(CH₃)₃-csoportokat, vagy pedig ugyanazon ciklopentadienil-csoporton lévő kettő vagy négy R¹ szubsztituens egy vagy két, 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

50

R² jelentése a két ciklopentadienil-gyűrűt összekötő, hídkepző csoport, mely lehet CR³₂, C₂R³₄, SiR³₂, Si₂R³₄, GeR³₂, Ge₂R³₄, R³₂SiCR³₂, NR¹ vagy PR¹, ahol az R³ szubsztituensek jelentése azonosan vagy egymástól különbözően, R¹ vagy hidrogénatom, vagy kettő vagy négy R³ szubsztituens egy vagy két, 3–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

Q szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően hidrogén- vagy halogénatom, OH, SH, R¹, OR¹, SR¹, NR¹₂ vagy PR¹₂;

60

m értéke 0 vagy 1;

- n értéke 0 vagy 1, ha $m=1$, akkor $n=1$;
 x jelentése egész szám, melynek értéke $m+1$ és 5 között lehet, előnyösen $(m+2)$ és 5 közötti;
 y jelentése egész szám, melynek értéke m és 5 között lehet;

(B) egy (II) általános képletű fémorganikus alumíniumvegyület,



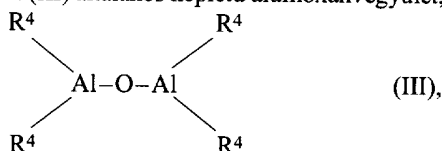
ahol

R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–10 szénatomos alkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoport, mely tartalmazhat Si vagy Ge-atomokat is, és legalább az R^4 szubsztituensek egyike egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő;

z értéke 0 vagy 1; és

(C) víz;

a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti mólarány 1:1 és 100:1 közötti, azzal a megkötéssel, hogy a jelen lévő alumíniumnak legalább egy része más formában van, mint a (III) általános képletű alumoxánvegyület,



ahol

R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően a fentiekben megadott jelentésekkel azonos.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti mólarány nagyobb, mint 2:1 és kisebb, mint 100:1.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

3. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti mólarány nagyobb, mint 1:1 és kisebb, mint 2:1.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

4. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyületben lévő alumínium és a ciklopentadienil-vegyületben lévő M fém mólaránya 100 és 10 000 közötti.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

5. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben M jelentése cirkónium.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

6. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 0, és a $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$ és a $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$ csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, pentametil-ciklopentadienil-, indenil- vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

7. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 1, $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$ és a $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$ csoportok jelentése a következő csopor-

tok közül megválasztott: tetrametil-ciklopentadienil-, indenil-, 2-metil-indenil-, 4,7-dimetil-indenil-, 2,4,7-trimetil-indenil-, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil- és fluorenilcsoport, és R^2 jelentése kétértékű $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - vagy C_2H_4 -csoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

8. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben Q jelentése klóratom vagy metilcsoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

9. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület egy triizoalkil-alumínium-vegyület.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

10. A 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a triizoalkil-alumínium-vegyület triizobutil-alumínium.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

11. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyületben lévő alumínium és a ciklopentadienil-vegyületben lévő M fém mólaránya 100 és 10 000 közötti.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

12. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben M jelentése cirkónium.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

13. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 0 és a $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$ és a $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$ csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, pentametil-ciklopentadienil-, indenil- vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

14. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 1, $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$ és a $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$ csoportok jelentése a következő csoportok közül megválasztott: tetrametil-ciklopentadienil-, indenil-, 2-metil-indenil-, 4,7-dimetil-indenil-, 2,4,7-trimetil-indenil-, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil- és fluorenilcsoport, és R^2 jelentése kétértékű $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - vagy C_2H_4 -csoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

15. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben Q jelentése klóratom vagy metilcsoport.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

16. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület egy triizoalkil-alumínium-vegyület.

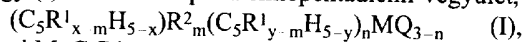
(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

17. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a triizoalkil-alumínium-vegyület triizobutil-alumínium.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

18. Olefinpolimerizációs katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a következő komponensek érintkeztetésével kapott termék:

(A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület,



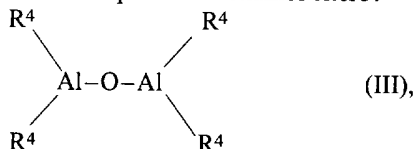
ahol M, $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$, $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$, R^1 , R^2 , Q, m, n, x és y jelentése a fentiekben megadott, és

(B) víz és egy (II) általános képletű fémorganikus alumíniumvegyület reakcióterméke



ahol R^4 és z jelentése a fentiekben megadott, és az R^4 szubsztituensek közül legalább egy, egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő, és a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz molaránya 1:1 és 100:1 közötti;

azzal a megkötéssel, hogy az alumíniumnak legalább egy része (III) általános képletű alumoxántól eltérő:



amelyben az R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően a fentiekben megadott jelentésekkel azonos.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

19. A 18. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 2:1 és kisebb, mint 100:1.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

20. A 18. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 1:1 és kisebb, mint 2:1.

(Módosítási elsőbbsége: 1994. 07. 01.)

21. Eljárás etilén-homopolimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 2. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében etilént polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként dimetil-szilándiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridból és rac-etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-dikloridból kapott katalizátort alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

23. Eljárás etilén-homopolimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében etilént polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként dimetil-szilándiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridból és rac-etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-dikloridból kapott katalizátort alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

25. Eljárás kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több komonomerből, ami lehet $CH_2=CHR$ általános képletű α -olefin, ahol R jelentése 1–20 szénatomos,

egyenes vagy elágazó szénláncú vagy ciklusos alkilcsoport és cikloolefin, és adott esetben egy vagy több polién monomer, ahol a kapott kopolimer 80–99 mól% etilénből származó egységet és 1–20 mól% α -olefinből, cikloolefinből és/vagy polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több α -olefint és/vagy cikloolefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 2. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomerként 1-butént, 1-hexént és/vagy 1-oktént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

27. Eljárás kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több komonomerből, ami lehet $CH_2=CHR$ általános képletű α -olefin, ahol R jelentése 1–20 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú vagy ciklusos alkilcsoport és cikloolefin, és adott esetben egy vagy több polién monomer, ahol a kapott kopolimer 80–99 mól% etilénből származó egységet és 1–20 mól% α -olefinből, cikloolefinből és/vagy polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több α -olefint és/vagy cikloolefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 1. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomerként 1-butént, 1-hexént és/vagy 1-oktént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

29. Eljárás elasztomer kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több $CH_2=CHR$ általános képletű α -olefin komonomerből, mely általános képletben R jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, és adott esetben egy vagy több polién monomerből, ahol a kopolimer 15–85 mól% etilénből származó egységet és 85–15 mól% α -olefin és polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több említett α -olefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 2. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

30. A 29. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-dikloridot alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

31. A 29. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a komonomer(ek)ként propilént, 1-butént és/vagy 4-metil-1-pentént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

32. A 31. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer 0–5 tömeg%, egy vagy több diénből származó egységet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

33. Eljárás elasztomer kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több $CH_2=CHR$ általános képletű α -olefin komonomerből, mely általános képletben R jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, és adott esetben

egy vagy több polién monomerből, ahol a kopolimer 15–85 mól% etilénből származó egységet és 85–15 mól% α -olefin és polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több említett α -olefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 1. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

34. A 33. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-dikloridot alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

35. A 33. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomer(ek)ként propilént, 1-butént és/vagy 4-metil-1-pentént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

36. A 35. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer 0–5 tömeg% egy vagy több diénből származó egységet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

37. Eljárás cikloolefin polimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy monociklusos vagy policiklusos olefin monomert, és adott esetben egy vagy több lineáris olefin monomert egy 2. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

38. Eljárás cikloolefin polimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy monociklusos vagy policiklusos olefin monomert, és adott esetben egy vagy több lineáris olefin monomert egy 1. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

39. Eljárás olefinpolimerizációs katalizátorok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a következő komponenseket érintkeztetjük:

(A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület,
 $(C_5R^1_{x-m}H_{5-x})R^2_m(C_5R^1_{y-m}H_{5-y})_nMQ_{3-n}$ (I),
 ahol

M jelentése Ti, Zr vagy Hf fém;

$C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ egyformán vagy különbözőképpen szubsztituált ciklopentadienil-gyűrűk;

R^1 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–20 szénatomos alkil-, alkenil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport, mely tartalmazhat Si- vagy Ge-atomokat, vagy $Si(CH_3)_3$ -csoportokat, vagy pedig ugyanazon ciklopentadienil-csoporton lévő kettő vagy négy R^1 szubsztituens egy vagy két, 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

R^2 jelentése a két ciklopentadienil-gyűrűt összekötő, hídkepző csoport, mely lehet CR^3_2 , $C_2R^3_4$, SiR^3_2 , $Si_2R^3_4$, GeR^3_2 , $Ge_2R^3_4$, $R^3SiCR^3_2$, NR^1 vagy PR^1 , ahol az R^3 szubsztituensek jelentése azonosan vagy egymástól különbözően R^1 vagy hidrogénatom, vagy kettő vagy négy R^3 szubsztituens egy vagy két, 3–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

Q szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően hidrogén- vagy halogénatom, OH, SH, R^1 , OR^1 , SR^1 , NR^1_2 vagy PR^1_2 ;

m értéke 0 vagy 1;

n értéke 0 vagy 1, ha $m=1$, akkor $n=1$;

x jelentése egész szám, melynek értéke $m+1$ és 5 között lehet, előnyösen $(m+2)$ és 5 közötti;

5 y jelentése egész szám, melynek értéke m és 5 között lehet;

(B) egy (II) általános képletű fémorganikus alumínium-vegyület,



10 ahol

R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően 1–10 szénatomos alkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoport, mely tartalmazhat Si- vagy Ge-atomokat is, és legalább az R^4 szubsztituensek egyike egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő;

15

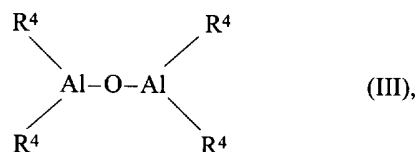
z értéke 0 vagy 1; és

(C) víz;

a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány 1:1 és 100:1 közötti, azzal a megkötéssel,

20

hogy a jelen lévő alumíniumnak legalább egy része más formában van, mint a (III) általános képletű alumoxán-vegyület,



25

ahol

R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően a fentiekben megadott jelentésekkel azonos.

30

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

40. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 2:1 és kisebb, mint 100:1.

35

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

41. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 1:1 és kisebb, mint 2:1.

40

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

42. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyületben lévő alumínium és a ciklopentadienil-vegyületben lévő M fém molaránya 100 és 10 000 közötti.

45

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

43. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben M jelentése cirkónium.

50

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

44. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 0 és a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ - és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ -csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, penta-metil-ciklopentadienil-, indenil- vagy 4,5,6,7-tetrahidro-indenil-csoport.

55

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

45. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 1, $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ - és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ -

60

csoportok jelentése a következő csoportok közül megválasztott: tetrametil-ciklopentadienil-, indenil-, 2-metil-indenil-, 4,7-dimetil-indenil-, 2,4,7-trimetil-indenil-, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil- és fluorenilcsoport, és R^2 jelentése kétértékű $(CH_3)_2Si$ - vagy C_2H_4 -csoport. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

46. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben Q jelentése klóratom vagy metilcsoport. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

47. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület egy triizoalkil-alumínium-vegyület. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

48. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a triizoalkil-alumínium-vegyület triizobutil-alumínium. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

49. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyületben levő alumínium és a ciklopentadienil-vegyületben lévő M fém molaránya 100 és 10 000 közötti. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

50. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben M jelentése cirkónium. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

51. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 0, és a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ - és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ -csoportok jelentése tetrametil-ciklopentadienil-, pentametil-ciklopentadienil-, indenil- vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

52. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben m értéke 1, $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ - és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ -csoportok jelentése a következő csoportok közül megválasztott: tetrametil-ciklopentadienil-, indenil-, 2-metil-indenil-, 4,7-dimetil-indenil-, 2,4,7-trimetil-indenil-, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil- és fluorenilcsoport, és R^2 jelentése kétértékű $(CH_3)_2Si$ - vagy C_2H_4 -csoport. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

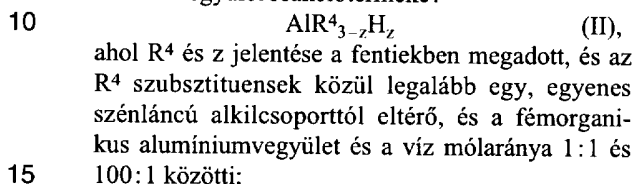
53. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyületben Q jelentése klóratom vagy metilcsoport. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

54. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület egy triizoalkil-alumínium-vegyület. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

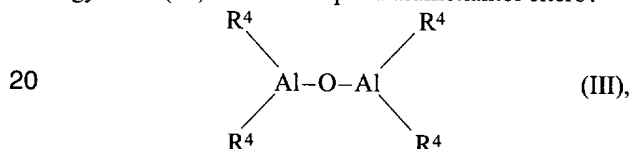
55. A 39. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a triizoalkil-alumínium-vegyület triizobutil-alumínium. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

56. Eljárás olefinpolimerizációs katalizátorok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a következő komponenseket érintkezettjük:

- (A) egy (I) általános képletű ciklopentadienil-vegyület, $(C_5R^1_{x-m}H_{5-x})R^2_m(C_5R^1_{y-m}H_{5-y})_nMQ_{3-n}$ (I), ahol M, $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$, $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$, R^1 , R^2 , Q, m, n, x és y jelentése a fentiekben megadott, és
(B) víz és egy (II) általános képletű fémorganikus alumíniumvegyület reakcióterméke:



azzal a megkötéssel, hogy az alumíniumnak legalább egy része (III) általános képletű alumoxántól eltérő:



amelyben az R^4 szubsztituensek jelentése egymással azonosan vagy eltérően a fentiekben megadott jelentésekkel azonos.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

57. Az 56. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 2:1 és kisebb, mint 100:1. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

58. Az 56. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémorganikus alumíniumvegyület és a víz közötti molarány nagyobb, mint 1:1 és kisebb, mint 2:1. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

59. Eljárás etilén homopolimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 40, 42–48. és 57. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében etilént polimerizálunk. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

60. Az 59. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként dimetil-szilámdiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridból és rac-etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-dikloridból kapott katalizátort alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

61. Eljárás etilén homopolimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 39., 49–56. és 58. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében etilént polimerizálunk. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

62. A 61. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként dimetil-szilámdiil-bisz(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridból és rac-etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-dikloridból kapott katalizátort alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

63. Eljárás kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több komonomerből, ami lehet $CH_2=CHR$ általános képletű α -olefin, ahol R jelentése 1–20 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú vagy ciklusos alkilcso-

port és cikloolefin, és adott esetben egy vagy több polién monomer, ahol a kapott kopolimer 80–99 mól% etilénből származó egységet és 1–20 mól% α -olefinből, cikloolefinből és/vagy polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy az etilént és egy vagy több α -olefint és/vagy cikloolefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 40, 42–48. és 57. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

64. A 63. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomerként 1-butént, 1-hexént és/vagy 1-oktént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

65. Eljárás kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több komonomerből, ami lehet $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefin, ahol R jelentése 1–20 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú vagy ciklusos alkilcsoport és cikloolefin, és adott esetben egy vagy több polién monomer, ahol a kapott kopolimer 80–99 mól% etilénből származó egységet és 1–20 mól% α -olefinből, cikloolefinből és/vagy polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy az etilént és egy vagy több α -olefint és/vagy cikloolefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 39., 41., 49–56. és 58. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

66. A 65. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomerként 1-butént, 1-hexént és/vagy 1-oktént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

67. Eljárás elasztomer kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefin komonomerből, mely általános képletben R jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, és adott esetben egy vagy több polién monomerből, ahol a kopolimer 15–85 mól% etilénből származó egységet és 85–15 mól% α -olefin és polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több említett α -olefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 40, 42–48. és 57. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

68. A 67. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-dikloridot alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

69. A 67. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a komonomer(ek)ként propilént, 1-butént és/vagy 4-metil-1-pentént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

70. A 69. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer 0–5 tömeg% egy vagy több diénből származó egységet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

71. Eljárás elasztomer kopolimerek előállítására etilénből és egy vagy több $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefin komonomerből, mely általános képletben R jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, és adott esetben egy vagy több polién monomerből, ahol a kopolimer 15–85 mól% etilénből származó egységet és 85–15 mól% α -olefin és polién monomerekből származó egységet tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy etilént és egy vagy több, említett α -olefint, és adott esetben egy vagy több poliént egy 39., 41., 49–56. és 58. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

72. A 71. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ciklopentadienil-vegyületként etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-dikloridot alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

73. A 71. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy komonomer(ek)ként propilént, 1-butént és/vagy 4-metil-1-pentént alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

74. A 73. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer 0–5 tömeg% egy vagy több diénből származó egységet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1992. 09. 24.)

75. Eljárás cikloolefin polimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy monociklusos vagy policiklusos olefin monomert, és adott esetben egy vagy több lineáris olefin monomert egy 40, 42–48. és 57. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)

76. Eljárás cikloolefin polimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy monociklusos vagy policiklusos olefin monomert, és adott esetben egy vagy több lineáris olefin monomert egy 39., 41., 49–56. és 58. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

(Elsőbbsége: 1992. 06. 18.)