

3539/91

07900

A

53429

ELJÁRÁS CIKLOOLEFINPOLIMEREK VAGY CIKLOOLEFIN-KOPOLIMEREK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt/Main,

Német Szövetségi Köztársaság

A bejelentés napja: 1991. 11. 12.

Elsőbbsége: 1990. 11. 14. (P 40 36 264.7)

Német Szövetségi Köztársaság

**ÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

K i v o n a t

Az eljárás során a polimerizációt olyan monomerekkel végzik, melyek 0,1-100 tömeg%-ban (a monomerek össz-tömegére vonatkoztatva) az (I), (II), (III), (IV), (V) vagy (VI) általános képletű monomerek legalább egyikét tartalmazzák - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ és R^8 azonos vagy különböző és jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport és a különböző általános képletű vegyületek esetében az azonos jelölésű csoportok eltérő jelentésűek is lehetnek - (továbbá 0-99,9 tömeg% (a monomerek össz-tömegére vonatkoztatva) (VII) általános képletű cikloolefint tartalmaz - ahol n jelentése 2-10, valamint 0-99,9 tömeg% (a monomerek össz-tömegére vonatkoztatva) a (VIII) általános képletű aciklikus 1-olefin monomerek legalább egyikét tartalmazza - ahol R^9, R^{10}, R^{11} és R^{12} azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport, (a polimerizációt 20-150 °C között és 0,01-64 bár nyomáson hajtják végre katalizátorként, alumina és metallocén vegyületek jelenlétében.

Reu

I - 01. 1991

3539/91

37996

A

Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda

Budapest

59429 NS205

C 08 F 32/08

C 08 F 232/04

C 08 F 210/00

C 08 F 4/626

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

ELJÁRÁS CIKLOOLEFINPOLIMEREK VAGY CIKLOOLEFIN KOPOLIMEREK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt/Main,

Német Szövetségi Köztársaság

Feltalálók:

Dr. BREKNER Michael-Joachim, Frankfurt/Main,

Dr. OSAN Frank, Kelkheim (Taunus),

Dr. ROHRMANN Jürgen, Liederbach,

Dr. ANTBERG Martin, Hofheim am Taunus,

Német Szövetségi Köztársaság

A bejelentés napja: 1991. 11. 12.

Elsőbbsége: 1990. 11. 14. (P 40 36 264.7)

Német Szövetségi Köztársaság

8407

A találmány tárgya eljárás policiklikus olefinek homo- és kopolimerjeinek előállítására oly módon, hogy gyűrűfelhasadás nem történik.

Ismeretes, hogy policiklikus olefin vegyületek különféle Ziegler katalizátorok jelenlétében polimerizálódnak. A polimerizáció a katalizátortól függően gyűrűfelnyílással (például 4 178 424. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) vagy kettőskötés felnyílással (például 156.464 vagy 283.164 számú közrebocsátott európai szabadalmi leírás) megy végbe.

A gyűrűfelnyílással bekövetkező polimerizáció hátránya abban áll, hogy a kapott polimerizátum tartalmaz kettős kötések, melyek térhálósodáshoz vezethetnek, és ezzel az anyag fröccsöntéssel vagy extrudálással történő feldolgozhatósága jelentősen korlátozódik.

A ciklikus olefinek kettőskötés felnyílásával történő polimerizációs sebessége (átalakulás aránya) alacsony.

Egy jelentős reakciósebesség növekedést eredményez oldható metallocén-vegyületek, mint például a bisz(ciklopentadienil)-cirkónium diklorid alkalmazása (ld. 61-221206 sz. japán közzétételi irat).

Katalizátorként ciklikus olefineknél gátolt chirális metallocén-vegyületek, mint etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid (például 283.164 sz. európai szabadalmi közrebocsátási irat) vagy dimetil-szilil-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid alkalmazhatók, amikor is a gyűrűk megválto-

zása nélkül megy végbe a polimerizáció.

A technika mai állása szerint a cikloolefinek homo- és kopolimerizációját az oldatban jelenlevő oldható metallo-cén katalizátorokkal végzik, ahol oldószerként általában szénhidrogéneket alkalmaznak.

A kísérletek azt mutatták, hogy a technika állásának megfelelő polimerizációs körülmények között, oldatban és relative alacsony nyomáson, ami 10 bár alatti tartományba esik, a nyomás-idő-kitermelés (a reakciósebesség) a reakcióelegyben levő cikloolefin koncentrációjának növekedésével csökken. A megfelelő cikloolefin például a norbornén vagy a tetraciklododecén. Az, hogy a nagy cikloolefinbeépülés alacsony reakciósebesség mellett valósítható meg, a magas cikloolefintartalmú cikloolefin kopolimerek előállítását költségessé és gazdaságilag kedvezőtlené teszi.

A magas cikloolefin beépülési aránnyal keletkező cikloolefin kopolimerek a magas üvegesedési hőmérséklet következtében nagy termikus formastabilitást mutatnak. Emiatt ezek érdekes műanyagok, melyek mint termoplasztikus formázómassza vagy oldat formájában felületi rétegek kialakítására alkalmazhatók. A kísérletek továbbá azt mutatták, hogy az ilyen oldatok, különösképpen a gélesedési hajlam miatt, csak magas hőmérsékleten feldolgozhatók.

A megoldandó feladat tehát abban áll, hogy egy cikloolefin homo- és kopolimer előállítási eljárást kerestünk,

ami a kettőskötéseken keresztül történő polimerizáción alapszik és nagy reakciósebességgel olyan kopolimert eredményez, melynél a cikloolefin beépülés aránya nagy és mely szobahőfokon oldatban nem gélesedik.

Azt találtuk, hogy a megfelelően megválasztott pontos reakciókörülményekkel és meghatározott metallocénkatalizátorok alkalmazásával ez a feladat megoldható. Ehhez az szükséges, hogy a polimerizációt a folyékony cikloolefinben vagy koncentrált cikloolefin tartalmú oldatban végezzük, és szükségszerűen a hőmérséklet szobahőfok feletti és a nyomás 1 bár feletti legyen.

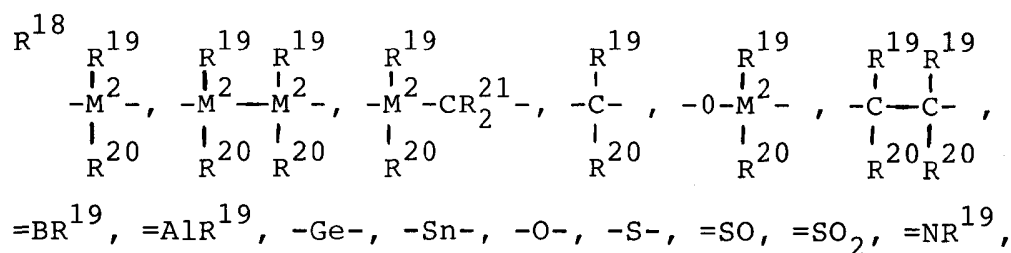
A találmány tehát egy cikloolefin polimer vagy -kopolimer előállítási eljárásra vonatkozik oly módon, hogy a polimerizációt olyan monomerekkel végezzük, melyek 0,1-100 tömeg%-ban (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) az (I), (II), (III), (IV), (V) vagy (VI) általános képletű monomerek legalább egyikét tartalmazza - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^8 azonos vagy különböző és jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport és a különböző általános képletű vegyületek esetében az azonos jelölésű csoportok eltérő jelentésűek is lehetnek - továbbá 0-99,9 tömeg% (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) (VII) általános képletű cikloolefint tartalmaz - ahol n jelentése 2-10, valamint 0-99,9 tömeg% (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) a (VIII) általános képletű aciklikus 1-olefin monomerek legalább egyikét tartalmazza -

ahol R^9 , R^{10} , R^{11} és R^{12} azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport, a polimerizációt 20-150 °C között és 0,01-64 bár nyomáson hajtjuk végre katalizátorok jelenlétében, melyek közül az egyik a (IX) általános képletű lineáris aluminoxán és/vagy a (X) általános képletű ciklikus típusú aluminoxán - ahol a (IX) és (X) általános képletben R^{13} jelentése egy 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport és n 2-50 közötti egész szám - és a másik egy (XI) általános képletű metallocén - ahol

M^1 jelentése titán, cirkónium, hafnium, vanádium, niobium vagy tantál,

R^{14} és R^{15} , melyek lehetnek azonosak vagy különbözőek, jelentésük hidrogénatom, halogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 6-10 szénatomos arilcsoport, 6-10 szénatomos ariloxics csoport, 2-10 szénatomos alkenilcsoport, 7-40 szénatomos arilalkilcsoport, 7-40 szénatomos alkilarilcsoport, vagy 8-40 szénatomos arilalkenilcsoport,

R^{16} és R^{17} jelentése egy- vagy többértékű szénhidrogénmaradék, amely M^1 atommal, mint centrummal szendvicsszerkezetet képez,



$=\text{CO}$, $=\text{PR}^{19}$ vagy $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$; ahol R^{19} , R^{20} és R^{21} azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom, halogénatom, egy 1-10 szénatomos alkilcsoport, egy 6-10 szénatomos arilcsoport, egy 6-10 szénatomos fluorarilcsoport, egy 1-10 szénatomos fluoralkilcsoport, egy 1-10 szénatomos alkoxics csoport, egy 2-10 szénatomos alkenilcsoport, egy 7-40 szénatomos arilalkilcsoport, egy 8-40 szénatomos arilalkenilcsoport vagy egy 7-40 szénatomos alkilarilcsoport, vagy R^{19} és R^{20} vagy R^{19} és R^{21} egy gyűrűt képeznek;

M^2 jelentése szilícium-, germánium- vagy cinkatom; azal jellemezve, hogy a polimerizációt folyékony cikloolefinmonomerben vagy cikloolefin monomer keverékben vagy egy legalább 95 térfogatszázalék cikloolefintartalmú cikloolefin oldatban végezzük, továbbá a (XI) általános képletben R^{16} és R^{17} szubsztitúensek különbözőek.

A találmány szerinti eljárásban legalább egy (I), (II), (III), (IV), (V) vagy (VI) általános képletű policiklikus olefint, előnyösen (I) vagy (III) általános képletű cikloolefint polimerizálunk, ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^8 azonos vagy eltérő és jelentésük hidrogénatom, vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport, és a különböző általános képletekben az azonosan jelölt csoportok jelentése eltérő is lehet.

Adott esetben a (VII) általános képletű monociklikus olefint alkalmazzuk, ahol n 2 és 10 közötti egész szám. Egy másik monomer a (VIII) általános képletű aciklikus 1-olefin, ahol R^9 , R^{10} , R^{11} és R^{12} azonos vagy különböző, és jelentésük hidrogénatom, vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport, előnyösen etilén vagy propilén.

Különösen előnyösen állítható elő az (I) és (III) általános képletű policiklikus olefinek és a (VIII) általános képletű olefinek kopolimerje.

Különösen előnyös cikloolefin a norbornén és a tetra-ciklododecén, mely 1-6 szénatomos alkilcsoporttal lehet szubsztituálva. Ezek előnyösen etilénnel lehetnek kopolimerizálva, a különös jelentőségű etilén-norbornén kopolimert eredményezve.

Az (I)-(VI) általános képletű policiklikus olefineket 0,1-100 tömeg% mennyiségben és a (VII) általános képletű monociklikus olefineket 0-99,9 tömegszázalék mennyiségben alkalmazzuk (a monomer keverék össztömegére vonatkoztatva).

A nyíltláncú olefinek koncentrációja a nyíltláncú olefineknek a reakcióközegben lévő oldhatóságától függ az adott nyomáson és hőmérsékleten.

Policiklikus olefin, monociklikus olefin és nyíltláncú olefin alatt két vagy több azonos típusú olefin keverékét kell érteni. Ez azt jelenti, hogy a policiklusos homopolimerek és bikopolimerek mellett a találmány

szerinti eljárás eredményeként ter- és multikopolimerek is keletkezhetnek. A (VII) általános képletű cikloolefinnek a (VIII) általános képletű aciklikus olefinekkel képzett kopolimerje is előnyösen nyerhető az ismertetett eljárással. A (VII) általános képletű cikloolefinek közül a ciklopentén - amely lehet szubsztituált - előnyös.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor egy alumíniumoxánból és legalább egy (XI) általános képletű metallocénből (átmenetifém komponens) áll.

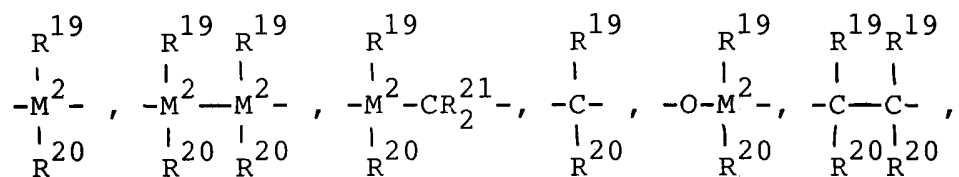
A (XI) általános képletben M^1 egy a következők közül: titán, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbium, és tantál; előnyösen cirkónium vagy tantál, különösen előnyösen cirkónium.

R^{14} és R^{15} azonos vagy különböző és jelentése hidrogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, előnyösen 1-3 szénatomos alkoxycsoport; 6-10 szénatomos arilcsoport, előnyösen 6-8 szénatomos arilcsoport; 6-10 szénatomos ariloxycsoport, előnyösen 6-8 szénatomos ariloxycsoport; 2-10 szénatomos alkenilcsoport, 2-4 szénatomos alkenilcsoport; 7-40 szénatomos arilalkilcsoport, előnyösen 7-10 szénatomos arilalkilcsoport; 7-40 szénatomos alkilarilcsoport, előnyösen 7-12 szénatomos alkilarilcsoport; 8-40 szénatomos arilalkenilcsoport, előnyösen 8-12 szénatomos arilalkenilcsoport vagy halogénatom, előnyösen klóratom.

R^{16} és R^{17} különböző és jelentésük egy vagy többértékű szénhidrogéncsoport, amelyik a központi M^1 atommal

egy szendvicsszerkezetet tud képezni. Előnyösen R^{16} fluor-enil-és R^{17} ciklopentadienil-csoport.

R^{18} egy egy- vagy többtagú hidat képező csoport, mely híd R^{16} és R^{17} között helyezkedik el, és jelentése előnyösen



$=BR^{19}$, $=AlR^{19}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{19}$, $=CO$, $=PR^{19}$ vagy $=P(O)R^{19}$; ahol R^{19} , R^{20} és R^{21} azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom, halogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 1-10 szénatomos fluoralkilcsoport, 6-10 szénatomos arilcsoport, 1-10 szénatomos alkoxics csoport, 2-10 szénatomos alkenilcsoport, 7-40 szénatomos arilalkilcsoport, 8-40 szénatomos arilalkenilcsoport vagy 7-40 szénatomos alkilarilcsoport, vagy R^{19} és R^{20} vagy R^{19} és R^{21} csoportokban lévő atomok egy gyűrűt képeznek.

R^{18} előnyösen egy $R^{19}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R^{20}$ csoport, különösen előnyösen $CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$ vagy $Ph-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Ph$.

M^2 jelentése szilícium, germánium vagy ón, előnyösen szilícium vagy germánium.

A metallocén komponenseket az (A) vagy (B) reakcióvázat szerint lehet előállítani.

A reakcióséma ismert az $R^{19}=R^{20}$ és/vagy $R^{14}=R^{15}$ esetében (ld. Journal of Organometallic Chem. 288(1985) 63-67 és EP-A 320 762. közzétételi irat).

Az előnyös metallocén komponensek az alábbiak: difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid, izopropilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid, metil(fenil)metilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid és dienilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid vagy ezek keveréke.

Különösen előnyös: difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid.

A kokatalizátor egy (IX) általános képletű lineáris típusú aluminoxán és/vagy egy (X) általános képletű ciklikus típusú. A képletekben R^{13} jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, előnyösen metil-, etil- vagy izobutil-, butil- vagy neopentil- vagy fenil- vagy benzilcsoport. Különösen előnyösen metilcsoport, n egy 2-50 közötti egész szám. Az aluminoxán pontos szerkezete jelenleg nem ismert. Az aluminoxán különböző módon és úton állítható elő (ld. S.Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429.)

A lehetséges eljárások egyike szerint a tiszta rézsulfát-pentahidrát port toluolban vagy egy cikloolefinben (például ciklopentén, norbornén, tetraciklododecén) felfuszpendáljuk és üvegcsövön keresztül inertgáz bevezetése közben -20°C -on vagy valamivel a cikloolefin olvadáspontja feletti hőmérsékleten annyi trialkil-alumíniumot adunk az elegyhez, hogy 4 Al-atomra közelítőleg 1 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ álljon rendelkezésre. Lassú hidrolízis után, miközben alkán szabadul fel, a reakcióelegyet 24-48 órán

keresztül szobahőfokon hagyjuk, amihez adott esetben hűtést kell alkalmazni, hogy a hőmérséklet 30°C fölé ne emelkedhessen. Végül a toluolban vagy cikloolefinben oldott aluminoxánt a rézszulfáttól szűréssel elválasztjuk, az oldatot vákuumban bepároljuk.

Ezen eljárással a kismolekulájú aluminoxán trialkil-alumínium kihasadása mellett magasabb oligomerekké kondenzálódik.

Továbbá aluminoxán nyerhető, ha $-20-100^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten inert alifás vagy aromás oldószerben, előnyösen heptánban vagy toluolban oldott trialkil-alumíniumot, előnyösen trimetil-alumíniumot, kristályvíztartalmú alumíniumsót, előnyösen alumíniumsulfátot reagáltatunk. A térfogatarányok az oldószer és az alkalmazott alkilalumínium között 1:1-50:1 közötti, előnyösen 5:1 és a reakcióidő, amelyet az alkén lehasadásán keresztül lehet kontrollálni, 1-200 óra, előnyösen 10-40 óra.

A kristályvíztartalmú alumíniumsók közül különösen azok alkalmazhatóak, amelyek magas kristályvíztartalommal rendelkeznek. Különösen előnyös az alumíniumsulfát-hidrát, mindenek előtt az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Egy további alumínioxán előállítási eljárásvariáció szerint trialkil-alumíniumot, előnyösen a trietil-alumíniumot polimerizációs reaktorba helyezett folyékony monomerben, heptánban vagy toluolban oldunk, majd az alumíniumvegyületet vízzel átalakítjuk.

Ez azért is lehetséges, mert az aluminoxán egy hordozóra felvihető és ez aztán mint szuszpenzió hordozós formában beadagolható. Többféle hordozót alkalmazó eljárás ismert. Például hordozóként alkalmazható a könnyen nedvesíthető kieselgél.

Szükség szerint az eddigiekben ismertetett aluminoxán előállítási eljárások mellett továbbiak is lehetségesek. Az előállítási eljárástól függetlenül minden aluminoxán oldatban változó az át nem alakult trialkil-alumínium mennyisége, azaz a szabad forma vagy az addukt van túlsúlyban. Ez a jelenség mindez ideig nem kellőképpen tisztázott módon befolyásolja a katalitikus hatást.

Ha az átmenetifém vegyületek előaktiválása szükséges, azt oldatban kell végezni. Ezért előnyös a metallocént az aluminoxán szénhidrogénes oldatában oldani. Az alkalmazott szénhidrogén alifás vagy aromás vagy cikloolefin, mint például a norbornén, ciklopentén vagy tetraciklododecén. Előnyösen a toluol alkalmazható.

Az előaktiválás végezhető a hordozós formájú aluminoxán szuszpenziójában is.

Az aluminoxán koncentrációja az oldatban 1 tömeg% és a telítettségnek megfelelő koncentrációérték között, előnyösen 5-30 tömeg% között van, az oldat egészére vonatkoztatva. A metallocén koncentrációja az oldatban hasonló, előnyösen 10^{-4} -1 mol per mol aluminoxán. Az előaktiválást 0-60 percre végezzük. Az alkalmazott hőmérséklet 0-70 °C közötti.

Kis mennyiségű oldószer alkalmazása esetén maga a reakciókeverék is alkalmazható mint inert oldószer, hasonlóan alifás- vagy cikloalifás szénhidrogén, benzínfrakció vagy hidrogénezett dízelolajfrakció vagy toluol.

A találmány szerinti polimerizációs eljárás előnyöket, nagy reakciósebességet és magas cikloolefintartalmat eredményez. Ez azon alapszik, hogy a nyíltláncú olefinek koncentrációjának megemelésével, például a nyíltláncú olefinek parciális nyomásának emelésével a reakciósebesség jelentősen növelhető. Ha tiszta nyíltláncú olefint, például etilént alkalmazunk, akkor a nyomás 0,01-64 bár, előnyösen 2-40 bár, még előnyösebben 4-20 bár. Ha a nyíltláncú olefinen kívül inert gázt, például nitrogént, argont alkalmazunk, akkor az együttes nyomás 2-64 bár, előnyösen 5-64 bár, különösen előnyösen 6-40 bár. Azzal, hogy a cikloolefin komponens hígítatlanul kerül alkalmazásra nagy nyomáson is magas cikloolefintartalom érhető el. A reakciósebesség továbbá a hőmérséklet emelésével növelhető, mely hőmérséklet azonban felülről a katalizátor termikus stabilitása, alulról az adott nyomáshoz tartozó cikloolefin olvadáspontja miatt csak bizonyos korlátok között változtatható. A hőmérséklet emelésével egyidejűleg csökken a gázformájú olefin oldhatósága a reakcióelegyben és ez növeli a cikloolefinek beépülési arányát a kopolimerekbe. Növekvő hőmérséklet mellett, hogy a beépülő cikloolefin arány állandó maradjon, megfelelő mértékben növelni kell a nyílt-

láncú és gázformájú olefinek nyomását.

Különösen előnyös a folyamatos, illetve a többlépéses polimerizációs eljárás, mert így lehetséges egy ésszerű cikloolefin beépülési arány elérése. A folyamatos eljárás során a policiklikus olefinek, melyek mint maradékmonomerek a polimerrel együtt felhalmozódnak, kinyerhetők és a reakciókeverékbe visszavezethetők.

A találmány szerinti eljárás azt az előnyt nyújtja az oldatban végzett polimerizációval szemben, hogy az oldószerek távolléte miatt, illetve a rendkívül kis mennyiségű oldószer miatt a cikloolefinek visszavezetésének technikai ráfordítása rendkívül csekély.

A metallocén vegyületek alkalmazott koncentrációja az átmenetifémre számítva 10^{-3} - 10^{-7} , előnyösen 10^{-4} - 10^{-6} mol átmenetifém pro dm^3 reaktortérfogat. Az alkalmazott aluminioxán koncentráció 10^{-4} - 10^{-1} , előnyösen 10^{-4} - $2 \cdot 10^{-2}$ mol pro dm^3 reaktortérfogat, az alumíniumtartalomra számítva. Elvileg lehetséges magasabb koncentráció alkalmazása is. A különböző metallocének polimerizációs tulajdonságait lehet kombinálni, amennyiben többféle metallocén keverékét alkalmazzuk.

A kopolimerek előállításánál lehetőség vana policiklikus olefinek és az alkalmazott nyíltláncú olefinek molarányainak széles határok közötti variációjára. Előnyösen a nyíltláncú olefinekre vonatkoztatva a molarány 3:1-100:1.

A polimerizációs hőmérséklet, a katalizátor komponens koncentráció, az alkalmazott molarány és a gázformájú nyílt-láncú olefin nyomásának megválasztásával a beépülési arány közelítőleg tetszés szerint növelhető. Előnyösen a ciklikus komponens beépülési aránya 20-75 mol% még előnyösebben 35-65 mol%.

A képződő kopolimer közepes moltömege hidrogén adagolással, a katalizátorkoncentráció változtatásával vagy a hőmérséklet variálásával ismert módon növelhető.

A kopolimer polidiszperzitása (M_w/M_n) 2,0-3,5 közötti. A polimerizátum ezáltal olyantulajdonságokkal rendelkezik, ami fröccsöntésre különösen alkalmassá teszi.

Meglepőnek találtuk, hogy a találmány szerinti eljárás azonos beépülési arány és összevethető reakciósebesség mellett magasabb molekulatömeget eredményez, mint a szokásos oldatban végzett polimerizáció.

Tekintetbe véve a molekulatömeg variációjának lehetőségét a találmány szerinti eljárás segítségével a kapható molekulatömeg-tartomány jelentősen kiszélesíthető.

A találmány szerint előnyös katalizátorok alkalmazásával mind az oldatban történő polimerizációnál, mind a tömbpolimerizációnál jelentősen magasabb moltömeg érhető el, mint az eddig ismert metallocén katalizátorokkal.

Az ismertetett eljárással amorf kopolimerek állíthatók elő. A kopolimerek transzparenssek és kemények. A kopolimer-

merek példának okáért dekahidronaftalinban 135 °C-on és toluolban szobahőfokon oldhatóak. A találmány szerinti polimerek termoplasztikus módszerekkel feldolgozhatók. Extrudálás vagy fröccsöntés során érzékelhető bomlás vagy viszkozitásváltozás nem jelentkezik.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárással - és a találmány szerinti előnyös katalizátorokkal - előállított cikloolefin-kopolimerek oldatban szobahőfokon nem gélesednek. Ezért ezek különösen alkalmazsak rétegek felhordására, öntött fóliák előállítására és egyéb alkalmazásokra, a cikloolefin oldatok tárolásánál és szállításánál. A megfelelő oldatok folyóképessége kedvezően hat ki a polimeroldatok feldolgozhatóságára a polimerizációt követően. Például lehetséges az oldatok könnyű szűrése; lehetőség van az oldatok filmbepárlással történő koncentrálására a polimer alacsony hő és mechanikus terhelése mellett.

NMR-spektroszkópia segítségével megállapítható, hogy ezek a cikloolefin-kopolimerek mikrostruktúrájukban jelentősen eltérőek azoktól, melyek oldatban gélesedést mutatnak. Ezek a különbségek azzal magyarázhatók, hogy a találmány szerinti katalizátorok jelenlétében a különböző R^{16} és R^{17} szubsztituensek révén erősen syndiospecifikus polimerizációt eredményez. A jelenlegi ismereteink szerint feltehető, hogy a találmány szerinti cikloolefin-kopolimerek disyndiotaktikus cikloolefin szekvenciákat tartalmaznak, amely szerkezet NMR-rel megkülönböztethető.

A találmány szerinti eljárással előállított anyagok különösen alkalmasak extrudált termékek, mint fóliák, tömlők, csövek, rudak és szálak előállítására, hasonlóan fröccsöntéssel kívánt méretű és formájú termékek előállítására. Egy fontos tulajdonsága a találmány szerinti anyagnak az, hogy transzparens. Ezáltal bírnak nagy jelentőséggel a találmány szerinti anyagból extrudálással vagy fröccsöntéssel optikai célokra előállított termékek. Ezeknek az Abbe-refraktométerrel kevert fényben mért törésmutatója, amely az alábbiakban leírt példákban is látható, 1,520 és 1,555 között van. Mivel ez a törésmutató rendkívül közel esik a koronaüveg törésmutatójához ($n=1,51$), a találmány szerinti anyag különféleképpen alkalmazható mint üveg-helyettesítő, például mint lencsék, prizmák, optikai adattárolók hordozólapjai vagy hordozófóliái, továbbá videolemezekhez, kompakt lemezekhez, fedő és fókuszáló lapok napelemekhez, optikai vezetőkhez, fényvezetőkhez, szál vagy fólia formájában.

A találmány szerinti polimerek alkalmasak polimerötvezetek előállítására. A keverék elkészítése olvadátkban vagy oldat formájában egyaránt előállítható. A keverék konkrét alkalmazáshoz szükséges tulajdonsággal rendelkezhet, melyet a komponensek tulajdonságainak kombinációjával hozhatunk létre. A keverék előállításához a találmány szerinti polimerek mellett az alábbiak alkalmazhatóak: polietilén, polipropilén, (etilén-propilén)-kopolimer, polibutilén, poli-(4-metil-1-pentén), poliisopren, poliisobutilén, natur-

kaucsuk, poli-(metilmetakrilát), továbbá polimetakrilát, poliakrilát, (akrilát-metakrilát)-kopolimer, polisztirol, (sztirol-akrilnitril)-kopolimer, biszfenol-A-polikarbonát, továbbá polikarbonát, aromás polieszterkarbonát, polietiléntereftalát, polibutiléntereftalát, amorf poliakrilát, nylon-6, nylon-66, továbbá poliamid, poliarilamid, poliéterketon, polioximetilén, polioxietilén, poliuretán, poliszulfon, poliéterszulfon, polivinilidénfluorid.

Az alábbi példákban az üvegesedési hőmérsékletet (T_g) DSC-vel (Differential Scanning Calorimetry) $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtési hőmérséklet mellett határoztuk meg. A viszkozitás értéket DIN 53728 szerint határoztuk meg.

1. példa

Egy tiszta, száraz $1,5\text{ dm}^3$ -es polimerizációs reaktort, mely keverővel van felszerelve, először nitrogénnel, majd etilénnel átöblítjük, majd 560 g $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os norbornénnel feltöltjük. Keverés közben a reaktort $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartva 6 bár etilénnel (túlnyomás) megnyomatjuk. Ezután 5 cm^3 toluolos metil-aluminoxán oldatot (MAO-oldat), $(10,1\text{ tömeg}\% \text{ } 1300\text{ g/mol}$ moltömegű metil-aluminoxán - krioszkóppal mérve -) adunk a reaktorba és az elegyet $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 15 percig keverjük, miközben további etilént adagolunk, hogy a nyomás 6 bár maradjon. Ezzel egyidejűleg $10,2\text{ mg}$ difenil-metilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkóniumdikloridot 5 cm^3

toluolos metil-aluminoxán oldatban feloldunk (koncentráció és minőség azonos a fentivel) és 15 percig állni hagyjuk előaktiválás céljából. Ezután a komplex oldatot a reaktorba töltjük (közvetlenül ezt követően lehet a molekulatömeg szabályozása végett a reaktorba bevezetőcsövön keresztül hidrogént bevezetni). Keverés mellett (750 fordulat/perc) 0,5 órán keresztül 70°C -on végezzük a polimerizációt, miközben etilén pótlásával továbbra is 6 báron tartjuk a nyomást. Ezután a reaktorból a reakcióelegyet gyorsan leeresztjük egy keverőberendezésbe, melyben 100 cm^3 izopropanol van. A keverékhez 2 dm^3 acetont csöpögtetünk, majd 10 percig keverjük és ezután a szuszpendált szilárd polimert leszűrjük. A leszűrt polimerhez 2 dm^3 2 rész 3-normál sósavból és 1 rész etanolból álló elegyet adunk és ezt a szuszpenziót 2 óra hosszat keverjük. A polimert ismételten kiszűrjük, vízzel semlegesre mossuk, majd 80°C -on, 0,2 bár nyomáson 15 óra hosszat szárítjuk. Így 40,4 g terméket kapunk. A termék viszkozitásszáma (VZ) $112\text{ cm}^3/\text{g}$ és üvegesedési hőmérséklete (T_g) 183°C .

2. és 3. példa

A polimerizációt az 1. példához hasonló módon végeztük az alábbi 1. táblázat szerinti eltérő körülmények mellett.

1. táblázat

Példa	Ciklo- olefin (g)	Metallo- cén	Mennyiség Metallo. (mg)	Nyomás etilén (bár)	Idő (h)	Kiho- zatal (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
2	Norbor- nén	B	0,5	10	0,5	37	210	161,5
3	DMON 400	A	10,0	6	0,3	31	135	206,9

A = Difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkon-
diklorid

B = Izopropilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkon-
diklorid

DMON = Tetraciklododecén

4. példa

Egy tiszta és száraz 75 dm³-es polimerizációs reaktorba, mely keverővel fel van szerelve, és melyet nitrogénnel és ezt követően etilénnel átöblítettünk, 22000 g norbornén olvadékot (Nb) töltünk. A reaktort, melyet 70 °C-os hőmérsékleten tartunk, keverés közben 15 bár nyomásra etilénnel feltöltünk. Ezután 580 cm³ toluolos metil-aluminoxán oldatot (10,1 tömeg%, 1300 g/mol molttömegű - krioszkóppal mérve - metil-aluminoxán tartalmú oldat) adagolunk a reaktorba, majd a hőmérsékletet 70 °C-on tartva 15 percig keverjük, miközben etilén utánadagolással a nyomást 15 báron tartjuk. Eközben 500 mg metallocén-A-t 500 cm³ metil-

-aluminoxán oldatban (az oldat összetétele és minősége a fenti) feloldunk, és előaktiválás végett 15 percig állni hagyjuk. Ezután a komplex oldatot (kat. oldat) a reaktorba adagoljuk (közvetlenül a katalizátor beadagolása után a molekulatömeg szabályozása céljából gázbevezetőn hidrogént adagolhatunk a reaktorba). Keverés közben (750 fordulat/perc) 70 °C-on 1,3 órán keresztül polimerizálunk, miközben etilén utóadagolásával a nyomást mindvégig 15 bár-on tartjuk. Ezt követően a reaktorból a reakcióelegyet gyorsan leeresztjük egy keverőberendezésbe, mely 200 cm³ izopropanolt (polimerizációt leállító ágens) tartalmaz. A keveréket acetonnal kicsapatjuk, további 10 percig keverjük, majd a szuszpendált szilárd polimert kiszűrjük.

A kiszűrt polimert két rész 3-normál sósavból és egy rész etanolból álló keverékbe visszük, és az elegyet 2 órán keresztül keverjük. Ezt követően a polimert ismét kiszűrjük, vízzel semlegesre mossuk, 80 °C-on és 0,2 bár nyomáson 15 óra hosszat szárítjuk. A kapott termék mennyisége 5500 g. A termék viszkozitásszáma (VZ) 163 cm³/g, üvegesedési hőmérséklete (Tg) 144 °C.

5-12. példa

A polimerizációt a 4. példának megfelelő módon végeztük, a 2. táblázatban feltüntetett eltérésekkel.

2. táblázat

Példa	Norbornén- tömeg (g)	T (°C)	Nyomás (bár)	Matallocén	Mennyiség Metallocén (mg)	Kat.-ol- dat (ml)	Idő (min)	Mennyiség Termék (g)	Tg (°C)	VZ (cm ³ /g)
5	24800	70	15	C	3000	1000	220	5100	147	90
(össze- hason- lító példa)										
6	24800	50	15	A	1000	1000	45	4500	122	103*
7	22000	70	10	A	500	500	140	4400	168	208
8	24800	50	8	B	25	500	40	4500	151	124
9	22000	70	10	B	25	500	35	4200	153	129
10	22000	70	2	B	50	500	60	4400	192	90
11	22500	70	0,5	B	50	500	90	2500	235	21
12	22500	70	1,5	A	500	500	200	3200	207	60

* 3,5 l hidrogéntadtunk a rendszerhez

Metallocén C: rac-dimetilszilil-bisz-(1-indenil)-cirkondiklorid

000000

1 22 1

13. Összehasonlító példa (oldószeres polimerizáció)

Egy tiszta és száraz $1,5 \text{ dm}^3$ -es polimerizációs reaktorba, melyet nitrogénnel és etilénnel átöblítünk, 411 g norbornénnek 86 cm^3 toluollal készített oldatát töltjük, majd 70°C -on tartott reaktort etilénnel 8 bár-ra feltöltjük.

Ezután 20 cm^3 toluolos metil-aluminoxán oldatot (10,1 tömeg%, - krioszkóppal mérve - 1300 g/mol molekula-tömegű metil-aluminoxánt tartalmazó oldat) töltünk a reaktorba, és 70°C -on és etilén pótlással a 8 bár nyomást fenntartva 15 percig keverjük a reakcióelegyet. Eközben 71,8 g diciklopentadienil-cirkónium-dikloridot 10 cm^3 toluolos metil-aluminoxán oldatban (az oldat összetétele és minősége a fenti) feloldunk és 15 percig állni hagyjuk előaktiválódás céljából. Ezt követően a komplex oldatot a reaktorba töltjük és keverés közben (750 ford./perc) 70°C -on 2 órán keresztül végezzük a polimerizációt, miközben további etilén adagolásával a nyomást 8 bár értéken tartjuk. Ezt követően a reakcióelegyet gyorsan leeresztjük egy 100 cm^3 izopropanolt tartalmazó keverő berendezésbe. A keverékhez 2 dm^3 acetont csepegtetünk és 10 percig keverjük, majd szuszpenzióból a szilárd polimert kiszűrjük.

A szilárd polimert 2 dm^3 két rész 3-normál sósavból és egy rész etanolból álló keverékhez adjuk, és a szuszpenziót két órán át keverjük. A szuszpenzióból a polimert új-

ból kiszűrjük, vízzel semlegesre mossuk, 80 °C-on 0,2 bár nyomáson 15 órát szárítjuk. A kapott termék 73,5 g. A termék viszkozitásszáma (VZ) 17 cm³/g és üvegesedési hőmérséklete (T_g) 168,5 °C.

14-16. Összehasonlító példa

A polimerizációt a 13. Összehasonlító példában ismertett módon végeztük, a 3. táblázatban szereplő eltérésekkel a polimerizáció körülményeiben.

3. táblázat

Példa	Norbor- nén mennyisége (g)	Oldószer [*]	Mennyiség oldószer (ml)	T (°C)	Nyomás (bár)	MAO- oldat (ml)	Metal- locén ^{**}	Mennyiség metallocén oldat (mg)	Idő (ml) (min)	Stopper ***	Mennyiség Stopper (ml)	Mosás HCl oldattal	Termék mennyi- ség (g)	Tg (°C)	VZ (cm ³ /g)
14	107	L	750	20	1	20	D	59	60	IP	20	igen	48	115	200
15	481	L	100	70	3	20	D	62	60	IP	20	igen	25	156	55
16	214	L	750	50	1,8	20	C	60	75	W	30	nem	55	135	83

*L = Az oldószerrelegy 94 térfogat% Exsol-ból és 6 térfogat% toluolból állt

**Metallocén D: rac-etilén-bisz-(1-indenil)-cirkondiklorid

***IP = Izopropanol

W = Víz

000000

17. példa

A 4. és 6-9. példa szerinti polimerekből 20 tömeg%-os toluolos oldatot állítottunk elő 250 ml-es lombikban 70 °C-on. Az oldatok tiszták és folyékonyak. A folyékonytságot a lombik megdöntésével vizsgáltuk. Lehűtés után szobahőfokon vizsgáltuk a folyékonytságot. Mindegyik vizsgált oldat 50 nap után is folyékony volt.

18. Összehasonlító példa

A 17. példával analóg módon oldatokat készítettünk az 5. és a 13-16. összehasonlító példák szerint előállított polimerekből, és vizsgáltuk az oldatokat. Az összes oldat már 8 óra elteltével szobahőfokon nem volt folyékony. Az oldatok mind gélesedtek, azaz Kipp kísérletben formatartók voltak.

19. példa

A különféle mintákat GPC-vizsgálatnak (Gél-Permeation-Chromatography) vetettük alá. A vizsgálatokat Typ 150-C ALC/GPC Millipore Waters Chrom. készülékkel és 4 Shodex Typ AT-80 M/S oszloppal végeztük. Az oldószer o-diklórbenzol volt.

A további mérési paraméterek:

hőmérséklet: 135 °C
 áramlás: 0,5 ml/perc
 mintamennyiség: 0,4 ml oldat
 az oldat koncentrációja: 0,1 g/dl
 kalibráció polietilén standarddal

A mérés eredményei:

minta	tömeg szerinti átlag Mw g/mol	szám szerinti átlag Mn g/mol	Mw/Mn
5. példa szerinti	75.600	37,200	2
7. példa szerinti	391.000	163,000	2,4

20. példa

A 4-7. példa szerinti mintákról ¹³C-NMR felvételeket készítettünk. A mintákat hexaklórbután és tetraklóretán-D₂ elegyben oldottuk, és 400 MHz-s NMR-rel mértük. A spektrumok az 1. ábrán láthatók. Meglepő módon azt láthatjuk, hogy a 4., 6. és 7. példa szerinti minták jelentősen különböznek az 5. összehasonlító példa szerinti mintától.

Az 5. összehasonlító mintánál, melynél metallocén-C-t alkalmaztunk /rac-dimetil-szilil-bisz-(1-indenil)-cirkondiklorid/ azonosíthatók az R^{16} és R^{17} szubsztituensek.

21-23. példa

A polimerizációt az 1. példával analóg módon végezzük a 4. táblázatban feltüntetett módosításokkal.

4. táblázat

Példa	Ciklo- olefin (g)	Metal- locén	Mennyiség Metallocén (mg)	Nyomás/ etilén (bár)	Idő (h)	Kiter- melés (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
21	Norbor- nén	E	1	6	1	36	119	178
22	Norbor- nén	F	20	6	3	33	125	183
23	Norbor- nén	G	1	1,5	1	22	40	239

E = Metil(fenil)metilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-
-cirkondiklorid

F = Difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-haf-
niumdiklorid

G = Izopropilén-(1-indenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid

24. példa (polinorbornén)

Egy $1,5 \text{ dm}^3$ -es polimerizációs reaktorban 800 g norbornént 25 cm^3 10,1 tömeg%-os toluolos metil-aluminoxán oldattal melegítés mellett cseppfolyósítottunk. Egyidejűleg 250 mg difenil-metilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondikloridot 25 cm^3 10,1%-os toluolos metil-aluminoxán oldatban feloldottunk, majd a folyékonyvá vált reakcióelegyhez adtuk. A polimerizációt 35°C -on argon atmoszféra alatt 160 órán át folytattuk le. Az oldat feldolgozása az 1. példa szerinti módon történt. A szárítás után 41 g színtelen port kaptunk. A termék viszkozitásszáma (VZ) $44 \text{ cm}^3/\text{g}$. DSC alkalmazásával, 380°C -ig végezve a mérést sem üvegesedési lépcsőt, sem olvadáspontot nem detektáltunk. Fűthető mikroszkópban 400°C körül lágyulást figyeltünk meg. ^{13}C -NMR-spektrométerrel (analóg a 20. példához) vizsgálva széles jelet figyeltünk meg 31,40 és 50 ppm-nél. A termék sem NMR-rel, sem IR-rel vizsgálva nem tartalmazott kettős kötést.

25. példa

A 24. példa szerinti termékből 10-20%-os toluolos oldatokat állítottunk elő és egy üveglapra kenőkéssel felkentük. Vákuumban (0,2 bár), 80°C -on történő szárítás után színtelen transzparens $1-100 \mu\text{m}$ vastag filmet kaptunk.

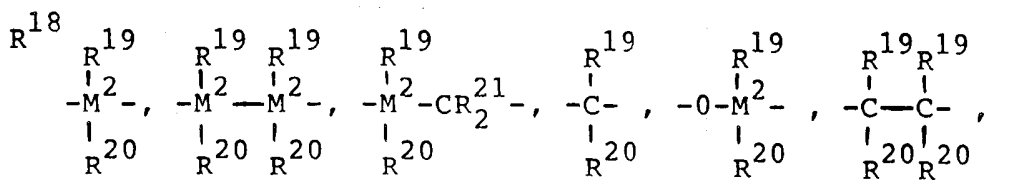
Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás cikloolefinpolimerek vagy cikloolefin kopolimerek előállítására, mely során a polimerizációt olyan monomerekkel végezzük, melyek 0,1-100 tömeg%-ban (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) az (I), (II), (III), (IV), (V) vagy (VI) általános képletű monomerek legalább egyikét tartalmazza - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^8 azonos vagy különböző és jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport és a különböző általános képletű vegyületek esetében az azonos jelölésű csoportok eltérő jelentésűek is lehetnek - továbbá 0-99,9 tömeg% (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) (VII) általános képletű cikloolefint tartalmaz - ahol n jelentése 2-10, valamint 0-99,9 tömeg% (a monomerek össztömegére vonatkoztatva) a (VIII) általános képletű aciklikus 1-olefin monomerek legalább egyikét tartalmazza - ahol R^9 , R^{10} , R^{11} és R^{12} azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos alkilcsoport, a polimerizációt 20-150 °C között és 0,01-64 bár nyomáson hajtjuk végre katalizátorok jelenlétében, melyek közül az egyik a (IX) általános képletű lineáris aluminoxán és/vagy a (X) általános képletű ciklikus típusú aluminoxán - ahol a (IX) és (X) általános képletben R^{13} jelentése egy 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport és n 2-50 közötti egész szám - és a másik egy (XI) általános képletű metallocén - ahol

M^1 jelentése titán, cirkónium, hafnium, vanádium,
niobium vagy tantál,

R^{14} és R^{15} , melyek lehetnek azonosak vagy különbözőek,
jelentésük hidrogénatom, halogénatom,
1-10 szénatomos alkilcsoport, 6-10 szénatomos
arilcsoport, 6-10 szénatomos ariloxics csoport,
2-10 szénatomos alkenilcsoport, 7-40 szén-
atomos arilalkilcsoport, 7-40 szénatomos
alkilarilcsoport, vagy 8-40 szénatomos aril-
alkenilcsoport,

R^{16} és R^{17} jelentése egy- vagy többértékű szénhidro-
génmaradék, amely M^1 atommal, mint centrummal
szendvicsszerkezetet képez,



$=BR^{19}$, $=AlR^{19}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{19}$,

$=CO$, $=PR^{19}$ vagy $=P(O)R^{19}$; ahol R^{19} , R^{20} és R^{21} azonos
vagy különböző és jelentésük hidrogénatom, halogén-
atom, egy 1-10 szénatomos alkilcsoport, egy 6-10 szén-
atomos arilcsoport, egy 6-10 szénatomos fluorarilcso-
port, egy 1-10 szénatomos fluoralkilcsoport, egy 1-10
szénatomos alkoxics csoport, egy 2-10 szénatomos alkenil-
csoport, egy 7-40 szénatomos arilalkilcsoport, egy 8-40
szénatomos arilalkenilcsoport vagy egy 7-40 szénatomos
alkilarilcsoport, vagy R^{19} és R^{20} vagy R^{19} és R^{21} egy
gyűrűt képeznek;

M^2 jelentése szilícium-, germánium-vagy cinkatom; azzal jellemezve, hogy a polimerizációt folyékony cikloolefinmonomerben vagy cikloolefin monomer keverékben vagy egy legalább 95 térfogatszázalék cikloolefintartalmú cikloolefin oldatban végezzük, továbbá a (XI) általános képletben R^{16} és R^{17} szubsztitúensek különbözőek.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a polimerizációt folyékony cikloolefinmonomerben vagy cikloolefin monomer keverékben végezzük.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a (XI) általános képletű metallocén difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid, izopropilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid, metil(fenil-metilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-cirkondiklorid vagy difenilmetilén-(9-fluorenil)-ciklopentadienil-hafniumdiklorid.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a policiklikus olefin norbornén vagy tetraciklododecén.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy norbornén és etilén tartalmú kopolimert állítunk elő.

6. Cikloolefinpolimer vagy cikloolefin kopolimer azzal jellemezve, hogy az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárással állítjuk elő.

+5 rajz Radubani

3539/91

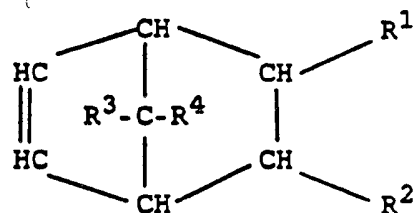
27000

5/1

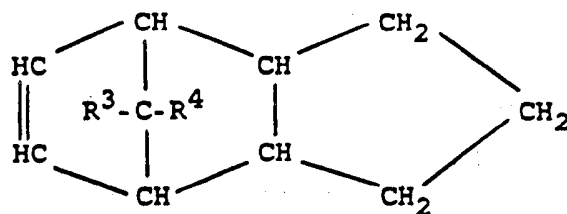
A

KOZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

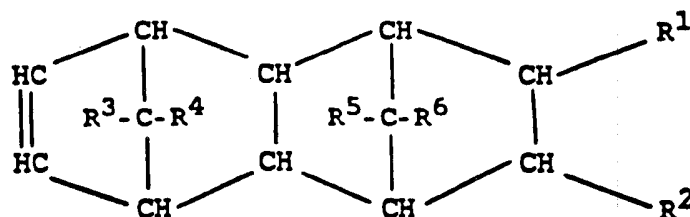
(I),



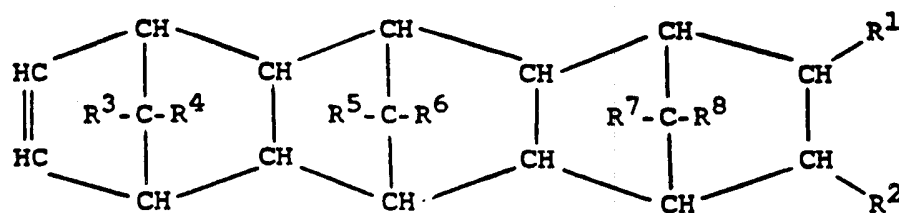
(II),



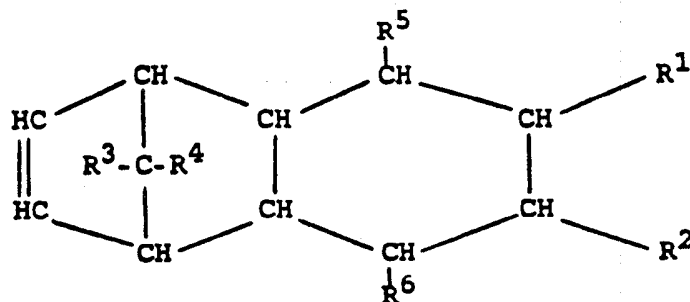
(III),



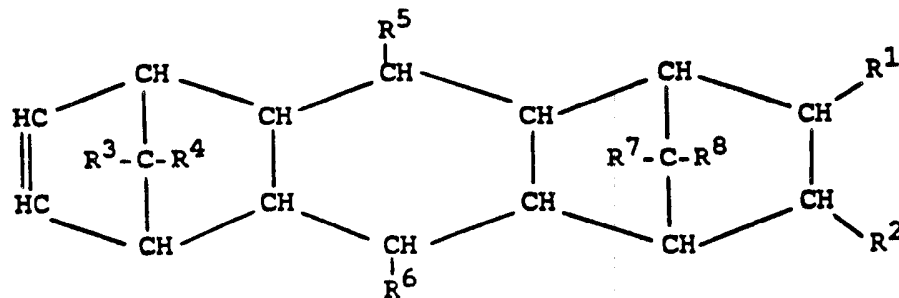
(IV),



(V),



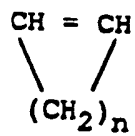
(VI),



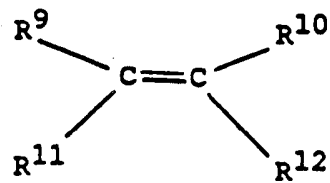
27999

5/2

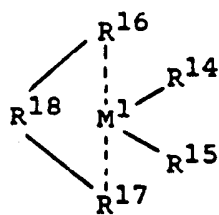
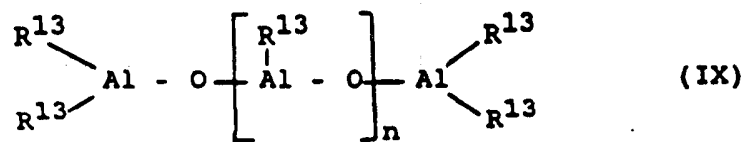
39629



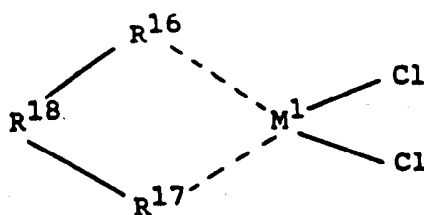
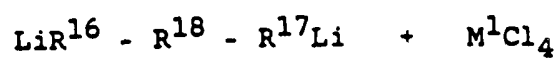
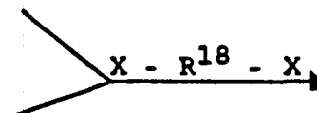
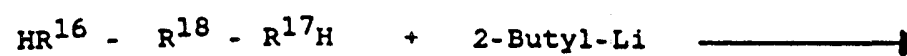
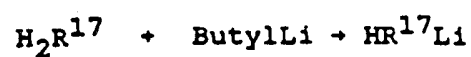
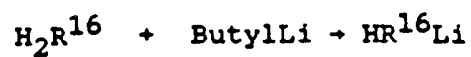
(VII),



(VIII),

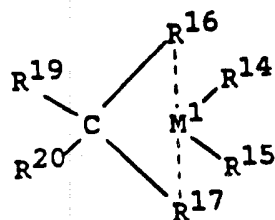
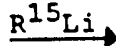
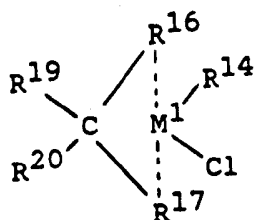
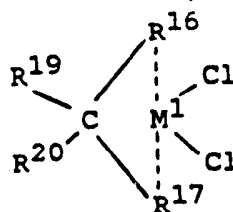
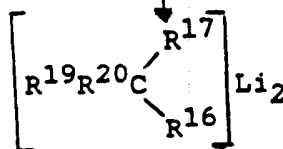
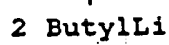
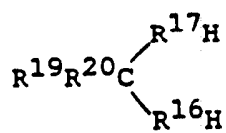
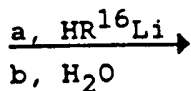
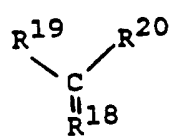
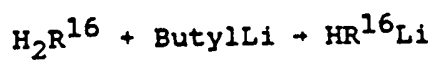


(XI)



(XI)

[A]



(XI)

[B]

Figur 1

