

POLIMERREL KAPCSOLT LIGANDUMOK, POLIMERREL KAPCSOLT METALLOCE'NEK, KATALIZÁTOR RENDSZEREK ÉS ELJÁRÁS EZEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁSÁRA

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Bartlesville, OK,

US

KIVONAT

A találmány tárgya $QM(R)_m$ általános képletű polimerrel kapcsolt ligandumok, ahol a képletben

Q jelentése polisztirol,

M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N,

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül szénhidrogéncsoport vagy ciklopentadienil-típusú csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, és

m értéke 2 vagy 3.

A találmány tárgya ezen ligandumok előállítási eljárása is, mely eljárás során egy fémezett polisztirolt és egy szerves halogenid vegyületet reagáltatnak.

A találmány további tárgya $QM(R)_mZY_n$ általános képletű polimerrel kapcsolt metallocének, ahol a képletben

Q, M, R és m jelentése a fentiekben megadott,

Z jelentése Zr, Hf, Ti vagy V,

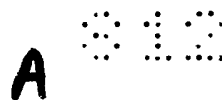
Y jelentése halogenid, metilcsoport, hidrogénatom, vagy ciklopentadienil-típusú csoport, és

n értéke 2 vagy 3.

A találmány tárgya továbbá polimerizációs katalizátor rendszer, mely egy polimerrel kapcsolt metallocénből és egy szerves aluminoxán kokatalizátorból áll, valamint a katalizátor rendszer alkalmazásával kivitelezett olefin polimerizációs eljárás.

1916/95

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

B u d a p e s t

eljárás előállítására
POLIMERREL KAPCSOLT LIGANDUMOK, POLIMERREL KAP-
CSOLT METALLOCE'NEK, KATALIZÁTOR RENDSZEREK(ÉS)
(~~ELJÁRÁS EZEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁSÁRA~~)
ÉS POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁS
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Bartlesville, OK, US

Feltalálók:

PEIFER Bernd, Bayreuth,

ALT Helmut G., Bayreuth,

DE

WELCH Bruce M., Bartlesville, OK,

PALACKAL Syriac, J., Bartlesville, OK,

US

Bejelentés napja: 1995. 06. 29.

Elsőbbsége: 1994. 06. 30.

(~~08~~/268,425) US



A találmány tárgya polimerrel kapcsolt ligandumok, polimerrel kapcsolt metallocének, katalizátor rendszerek és eljárás ezek előállítására, illetve az ilyen katalizátor rendszerek alkalmazása olefinek polimerizációjában.

A metallocén katalizátorokat homogén oldat polimerizációban alkalmazzák. Mivel az ilyen homogén katalizátorok a polimerizációs közegben oldhatók, általában az figyelhető meg, hogy a képződött polimer kis térfogatsűrűségű.

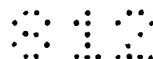
Az oldható metallocén katalizátorok szuszpenziós vagy részecskeképző polimerizációban történő alkalmazására végzett kísérletek mindezekig nem jártak sikerrel. Megállapították, hogy abban az esetben, ha a részecskeképző polimerizációt oldható metallocén katalizátor jelenlétében kivitelezik, a polimer anyag nagy mennyisége a polimerizációs reaktor felületén alakul ki. Ez a lerakódás a hőátadást kedvezőtlenül befolyásolja és ennek eredményeképpen időről időre, ha nem is folyamatosan, a reaktort tisztítani kell.

Mindezen hátrányok kiküszöbölése céljából szükséges olyan gazdaságos szilárd metallocén katalizátorok kidolgozása, amelyek a polimerizációs folyamatokban a reaktorokban lerakódást nem okoznak.

Célul tűztük ki heterogén metallocén katalizátorok előállításában alkalmazható szilárd, polimerrel kapcsolt ligandumok előállítását.

Célunk volt továbbá metallocén katalizátorok előállításában alkalmazható szilárd, polimerrel kapcsolt ligandumok előállítására szolgáló gazdaságos eljárás kidolgozása.

Célunk volt továbbá olyan szilárd, polimerrel kötött metallocén előállítása, amely olefinek polimerizációjában alkalmazható oly módon, hogy a részecskeképző polimerizációs eljárásban jelentős mértékű reaktorelszennyeződés ne alakuljon ki.



Célunk volt továbbá hatékony és gazdaságos eljárás kidolgozása polimerrel kapcsolt metallocén katalizátorok előállítására.

Célunk volt továbbá olyan polimerizációs eljárás, elsősorban részecskéképző polimerizációs eljárás kidolgozása, amelyben a polimerizációs reaktor falára nincs lerakódás.

Fentieknek megfelelően a találmány tárgya $QM(R)_m$ általános képletű polimerrel kapcsolt ligandumok és eljárás ezek előállítására. A képletben Q jelentése polisztirol, M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és minden egyes R jelentése egymástól függetlenül szénhidrogéncsoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport - melynek meghatározását az alábbiakban adjuk meg - és m értéke 2 vagy 3. A találmány szerinti eljárással ezeket a vegyületeket oly módon állítjuk elő, hogy egy fémezett polisztirolt és egy szerves-halogenid vegyületet, ahol a polisztirol egy alkálifémmel fémezett, és ahol a szerves halogenid vegyület $XM(R)_m$ általános képlettel jellemezhető, ahol a képletben X jelentése halogenid, reagáltatunk. A találmány tárgya továbbá $QM(R)_mZY_n$ általános képletű polimerrel kapcsolt metallocén, ahol a képletben Z jelentése átmenetifém, Y jelentése halogenid, metilcsoport, hidrogénatom vagy ciklopentadienil-típusú csoport és n értéke 2 vagy 3. A találmány tárgya továbbá eljárás a fenti polimerrel kapcsolt metallocének előállítására, amely eljárás során a polimerrel kapcsolt ligandumot egy alkálifém-vegyülettel reagáltatjuk, majd a kapott fémezett, polimerrel kötött ligandumot egy ZY_4 általános képletű átmenetifém-halogeniddel reagáltatjuk. Fentiekén kívül a találmány tárgya egy katalizátor rendszer, ami a polimerrel kapcsolt metal-locént és egy szerves aluminoxán vegyületet tartalmaz; eljárás ezen katalizátor rendszerek előállítására, valamint polimerizációs eljárás a katalizátor rendszer alkalmazásával.

Részletesebben, a találmány szerinti $QM(R)_m$ általános képletű, polimerrel kapcsolt ligandum képletében Q jelentése polisztirol, M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és minden egyes R jelentése egymástól független szénhidrogéncsoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, és m értéke 2 vagy 3. A találmány szerinti eljárással ezeket a vegyületeket oly módon állítjuk elő, hogy egy fémezett polisztirolt és egy szerves-halogenid vegyületet, ahol a polisztirol egy alkálifémmel fémezett, és ahol a szerves halogenid vegyület $XM(R)_m$ általános képlettel jellemezhető, ahol a képletben X jelentése halogenid, és M, R és m jelentése a fentiekben megadottakkal azonos, reagáltatunk.

Ciklopentadienil-típusú csoport alatt olyan csoportokat értünk, amelyek egy ciklopentadienil-típusú csoportot tartalmaznak és magukban foglalják a ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoportot. A szubsztituensek lehetnek 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogenidek. Előnyösen a szubsztituensek 1-10, még előnyösebben 1-6 szénatomos alkilcsoportok. A szubsztituensekre példaként megemlítjük a következő csoportokat: metil-, etil-, propil-, butil-, terc-butil-, izobutil-, amil-, izoamil-, hexil-, ciklohexil-, heptil-, oktil-, nonil-, decil-, dodecil-, 2-etil-hexil-, pentenil-, butenil-, fenilcsoport, klorid-, bromid és jodid.

A polisztirol kifejezés, ahogy leírásunkban alkalmazzuk, magában foglalja a polisztirolt, a térhálósított polisztirolt, a polisztirol-származékokat, mint például metilezett polisztirolt, polisztilil-ciklopentadiént és (metilezett polisztilil)-ciklopentadiént, valamint a funkcionális polisztirolt, mint például halogénezett polisztirolt, ami alkálifémmel fémeződni képes.



A polisztirol kereskedelmi forgalomban hozzáférhető és bármilyen, a technika állásából ismert előállítással előállítható. A polisztirol általános előállítására példaként megemlíjtük azt az eljárást, amelynek során sztírolt és divinil-benzolt polimerizációs körülmények között reagáltatunk. A polimerizáció körülményei széles intervallumban változhatnak. Általában a polimerizációt körülbelül 20-150 °C hőmérsékleten játszadjuk le.

A fémezett polisztirolt bármelyik, a technika állásából ismert módszerrel előállíthatjuk. Egy ilyen eljárás szerint a polisztirolt egy alkálifém-vegyülettel reagáltatjuk. A fémezett polisztirol előállítására alkalmas alkálifém-vegyületek az AR' általános képlettel jellemezhetők, ahol a képletben A jelentése alkálifém, ami lítium-, nátrium- és káliumatom lehet, és R' jelentése szénhidrogéncsoport, ami 1-12 szénatomos alkil-, cikloalkil- és arilcsoport lehet. Előnyösen R jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport. A reakcióban előnyösen lítium-(1-8 szénatomos alkil) vegyületeket alkalmazunk. Előnyös lítium-alkil vegyületként megemlíjtük a következő vegyületeket: metil-lítium, etil-lítium, propil-lítium, butil-lítium, pentil-lítium és hexil-lítium. Kitűnő eredményeket kaptunk abban az esetben, ha n-butil-lítiumot alkalmaztunk, ezért ennek a vegyületnek az alkalmazása különösen előnyös. A polisztirol fémezésének körülményei széles intervallumban változhatnak. Általában a reakciót körülbelül 0-100 °C hőmérsékleten kivitelezük. A fémezett polisztirol előállításánál az alkálifém-vegyületet általában 1 kg polisztirolra vonatkoztatva körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól és legelőnyösebben körülbelül 0,5-20 mól mennyiségben alkalmazzuk.

Egy másik hatásos módszer szerint a fémezett polisztirolt oly módon állíthatjuk elő, hogy egy fentiekben ismertetett alkálifém vegyületet halogénezett polisztirollal reagáltatunk. A halogénezett polisztirol általános előállítási módszere szerint a polisztirolt Br_2 -vel és $FeCl_3$ -mal reagáltatjuk

kloroformban, amint azt a következő irodalmi helyen ismertetik: J. Org. Chem., 41. kötet, 24. szám, 3877-3882 oldalak (1976). Ennek az eljárásnak a körülményei széles intervallumban változhatnak. Általában a reakciót körülbelül 0-100 °C hőmérsékleten játszadjuk le. A Br₂ mennyisége általában körülbelül 0,1-50 mól Br₂/kg polisztirol, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól Br₂/kg polisztirol és legelőnyösebben körülbelül 0,5-20 mól Br₂/kg polisztirol. A halogénezett polisztirolt ezután alkálifém vegyülettel reagáltatjuk. Az alkálifém vegyület mennyisége 1 kg halogénezett polisztirolra vonatkoztatva körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól, és még előnyösebben körülbelül 0,5-20 mól.

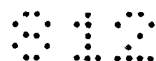
A fémezett polisztirol előállítására egy másik lehetséges eljárás szerint klórmetilézett polisztirolt fémezett ciklopentadienil-típusú vegyülettel reagáltatunk. A klórmetilézett polisztirolt oly módon állíthatjuk elő, hogy polisztirolt (klór-metil)-alkil-éterrel reagáltatunk, ahol az alkilcsoport 1-6 szénatomos, előnyösen 1-3 szénatomos. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyület egy alkálifémsó. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyület egy ciklopentadienil-típusú csoportot tartalmaz, amely ciklopentadienil-típusú csoport magában foglalja a fentiekben ismertetett ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil- és szubsztituált indenilcsoportot. A megfelelő fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületek kereskedelmi forgalomban hozzáférhetőek, például nátrium-ciklopentadién vagy nátrium-indén vegyület formájában. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületeket a technika állásából ismert bármelyik módszerrel előállíthatjuk. Általában a ciklopentadienil-típusú vegyületet egy alkálifémmel, mint például nátriummal vagy egy alkálifém-vegyülettel, mint például a fentiekben a fémezett polisztirol előállításánál ismertetett vegyülettel reagáltatjuk a következő irodalmi helyen ismertetett eljárás szerint: J. Am. Chem. Soc., 73, 5135-5138 oldal. Például a fenti reakcióban különösen előnyösen alkalmazhatók az (1-8

szénatomos alkil)-lítium- és (1-8 szénatomos alkil)-nátrium-vegyületek. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyület előállításának reakciókörülményei az alkalmazott reakciópartnerektől függően széles intervallumban változhatnak. Általában a reakciót körülbelül 0-200 °C hőmérsékleten játszadjuk le. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületet ezután klór-metilezett polisztirollal reagáltatjuk ciklopentadienil-típusú polisztirol, mint például (metilezett polisztilil)-ciklopentadién vagy (metilezett polisztilil)-indén előállítására. A fentiekben ismertetett alkálifém vegyületet ezután a ciklopentadienil-típusú polisztirollal reagáltatjuk fémezett polisztirol előállítására. Általános eljárást ismertetnek a következő irodalmi helyeken: J. Am. Chem. Soc., 95, 2373-2375. oldal (1973) és J. Am. Chem. Soc., 97:8, 2128-2132. oldal (1975. április 16.). A reakcióban 1 kg polisztirolra számítva a (klór-metil)-alkil-étert körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól és még előnyösebben körülbelül 0,5-20 mól mennyiségben alkalmazunk. A reakcióban a fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületet 1 kg klórmetilezett polisztirolra vonatkoztatva körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól, még előnyösebben körülbelül 0,5-20 mól mennyiségben alkalmazunk. A reakcióban 1 kg polisztirolra számítva az alkálifém vegyületet körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól és még előnyösebben körülbelül 0,5-20 mól mennyiségben alkalmazunk. A fémezett polisztirol előállításánál a különböző reakciólépésekben általában körülbelül 0-100 °C hőmérsékletet alkalmazunk.

A fémezett polisztirolt ezután egy szerves halogenid vegyülettel reagáltatjuk. A szerves halogenid vegyület az $XM(R)_m$ általános képlettel jellemezhető, ahol a képletben X jelentése halogenid, M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és minden egyes R jelentése szénhidrogéncsoport, amely 1-36 szénatomos, előnyösen 1-24 szénatomos alkil-, cikloalkil-, aril- vagy ciklopentadienil-típusú csoport lehet, azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R

jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, és ha M jelentése C, akkor legalább két R szubsztituens jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, és m értéke 2 vagy 3. Szerves halogenid vegyületeként klór-szilánok az előnyös vegyületek. Megfelelő szerves halogenid-vegyületekre példaként megemlítjük a következőket: klór-ciklopentadienil-difenil-szilán, klór-diciklopentadienil-metil-szilán, klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilán, klór-difluorenil-metil-szilán, klór-ciklopentadienil-metil-fenil-szilán, klór-(1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-szilán, klór-difenil-(9-fluorenil)-szilán, klór-(9-fluorenil)-metil-fenil-szilán, klór-dimetil-(1-indenil)-szilán, klór-diindenil-metil-szilán, klór-ciklopentadienil-difenil-metán, klór-diciklopentadienil-metil-metán, klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-metán, klór-difluorenil-metil-metán, klór-ciklopentadienil-metil-fenil-metán, klór-(1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-metán, klór-difenil-(9-fluorenil)-metán, klór-(9-fluorenil)-metil-fenil-metán, klór-dimetil-(1-indenil)-metán és klór-diindenil-metil-metán. Szerves halogenid vegyületeként a klór-difenil-(9-fluorenil)-szilán és a klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilán az előnyös.

A szerves halogenid vegyületeket a technika állásából ismert módszerekkel állíthatjuk elő. Egyik ilyen módszer például a Sommer és társai által a „Silylindenes and Silylindans” cím alatt a J. Am. Chem. Soc., 73, 5135-5138 oldalakon ismertetett eljárás. Az eljárás szerint szerves halo-szilánokat, mint például dimetil-diklór-szilánt fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületekkel, mint például 1-indenil-nátriummal vagy 1-indenil-lítiummal reagáltatnak. Tipikus példaként megemlítjük még a diklór-difenil-szilán reakcióját fluorenil-lítiummal vagy a 9-fluorenil-metil-diklór-szilán reakcióját ciklopentadienil-nátriummal illetve a metil-triklór-szilán reakcióját két ekvivalens fluorenil-lítiummal. A fémezett ciklopentadienil-típusú vegyületeket a fentiekben ismertetett módon állíthatjuk elő. A szerves halogenid ve-



gyületek előállításánál alkalmazott reakciókörülmények az alkalmazott reaktánsoktól függően széles határok között változhatnak.

A szerves halogenid vegyület és a fémezett polisztirol közötti reakcióban a szerves halogenid vegyületet 1 kg fémezett polisztirolra vonatkoztatva általában körülbelül 0,1-50 mól mennyiségben, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól és még előnyösebben körülbelül 0,5-20 mól mennyiségben alkalmazzuk. A fémezett polisztirolt a szerves halogenid vegyülettel körülbelül 0-100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk.

Polimerrel kapcsolt ligandumokra példaként a következő vegyületeket soroljuk fel: ciklopentadienil-difenil-polisztirol-szilán, diciklopentadienil-metil-polisztirol-szilán, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztirol-szilán, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztirol-metil-szilán, difluorenil-metil-polisztirol-szilán, ciklopentadienil-metil-fenil-polisztirol-szilán, (1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-polisztirol-szilán, difenil-(9-fluorenil)-polisztirol-szilán, difenil-(9-fluorenil)-(polisztirol-metil)-szilán, difenil-(9-fluorenil)-(polisztirol-ciklopentadienil)-szilán, (9-fluorenil)-metil-fenil-polisztirol-szilán, dimetil-(1-indenil)-polisztirol-szilán, (1-indenil)-metil-fenil-polisztirol-szilán, metil-diindenil-polisztirol-szilán, ciklopentadienil-difenil-polisztirol-metán, diciklopentadienil-metil-polisztirol-metán, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztirol-metán, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-(polisztirol-metil)-metán, difluorenil-metil-polisztirol-metán, ciklopentadienil-metil-fenil-polisztirol-metán, (1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-polisztirol-metán, difenil-(9-fluorenil)-polisztirol-metán, difenil-(9-fluorenil)-(polisztirol-ciklopentadienil)-metán, (9-fluorenil)-metil-fenil-polisztirol-metán, dimetil-(1-indenil)-polisztirol-metán, metil-(1-indenil)-polisztirol-metán és diindenil-metil-fenil-polisztirol-metán. Polimerrel kapcsolt ligandumként előnyösek a következő vegyületek: difenil-(9-fluorenil)-(polisztirol-ciklopentadienil)-szi-



lán, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztilil-szilán és difenil-(9-fluorenil)-polisztilil-szilán.

A $QM(R)_mZY_n$ általános képletű polimerrel kapcsolt metallocéneket oly módon állíthatjuk elő, hogy egy fémezett, polimerrel kötött ligandumot egy fém-halogeniddel, ahol Z jelentése átmenetifém, ami Zr, Hf, Ti vagy V lehet és ahol minden egyes Y jelentése egymástól függetlenül egy halogenid, metilcsoport, hidrogénatom, vagy 5-36 szénatomos ciklopentadienil-típusú csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább három Y szubsztituens jelentése halogenid. A ciklopentadienil-típusú csoportok a fentiekben a szerves halogenid vegyületnél ismertetett csoportok lehetnek. A fémezett, polimerrel kapcsolt ligandumokat oly módon állíthatjuk elő, hogy a polimerrel kapcsolt ligandumot és egy alkálifém vegyületet reagáltatunk. A fémezett, polimerrel kapcsolt ligandum előállításához alkalmazott reakciókörülmények és alkálifém vegyületek ugyanazok, mint a fentiekben a fémezett polisztiliol előállításánál ismertetettek és a reakcióhőmérséklet körülbelül 0-100 °C.

A fém-halogenideket a ZY_4 általános képlettel jellemezzük, ahol Z és Y jelentése a fentiekben megadottakkal azonos. Megfelelő fém-halogenidek a következő vegyületek: $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, VCl_4 , $TiBr_4$, $ZrBr_4$, $HfBr_4$, VBr_4 , TiI_4 , ZrI_4 , HfI_4 , VI_4 , ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, ciklopentadienil-titán-triklorid, ciklopentadienil-hafnium-triklorid, ciklopentadienil-vanádium-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-titánium-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-hafnium-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-vanádium-triklorid, indenil-cirkónium-triklorid és indenil-titán-triklorid. A cirkónium-tartalmú és titán-tartalmú fém-halogenidek az előnyösek. Még előnyösebbek a cirkónium-tartalmú fém-halogenidek és legelőnyösebbek a cirkónium-tetraklorid és ciklopentadienil-cirkónium-triklorid.

A fém-halogenid mennyisége 1 kg polimerrel kapcsolt ligandumra vonatkoztatva körülbelül 0,1-50 mól, előnyösen körülbelül 0,2-25 mól és legelőnyösebben körülbelül 0,5-20 mól. A fémezett, polimerrel kapcsolt ligandumot a fém-halogeniddel általában körülbelül 0-100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk.

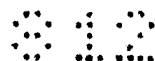
A polimerrel kapcsolt metallocénekre példaként a következő vegyületeket említjük meg: difenil-(9-fluorenil)-(polisztilir-ciklopentadienil)-szilán-cirkónium-diklorid, difenil-(9-fluorenil)-(polisztilir-metil)-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, difenil-(9-fluorenil)-polisztilir-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-difenil-polisztilir-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, diciklopentadienil-metil-polisztilir-szilán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztilir-szilán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-(polisztilir-metil)-szilán-cirkónium-diklorid, difluorenil-metil-polisztilir-szilán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-metil-fenil-polisztilir-szilán-indenil-cirkónium-diklorid, (1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-polisztilir-szilán-cirkónium-diklorid, (9-fluorenil)-metil-fenil-polisztilir-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, dimetil-(1-indenil)-polisztilir-szilán-indenil-cirkónium-diklorid, (1-indenil)-metil-polisztilir-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, diindenil-metil-polisztilir-szilán-cirkónium-diklorid, difenil-(9-fluorenil)-polisztilir-ciklopentadienil-metán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-difenil-polisztilir-metán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, diciklopentadienil-metil-polisztilir-metán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztilir-metán-cirkónium-diklorid, difluorenil-metil-polisztilir-metán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-metil-fenil-polisztilir-metán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, (1-indenil)-(9-fluorenil)-fenil-polisztilir-metán-cirkónium-diklorid, diklorid, (9-fluorenil)-metil-fenil-polisztilir-metán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, dimetil-(1-indenil)-polisztilir-metán-cik-



lopentadienil-cirkónium-diklorid, (1-indenil)-metil-polisztril-metán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid és diindenil-metil-polisztril-metán-cirkónium-diklorid. Ezek közül előnyösek a következő vegyületek: difenil-(9-fluorenil)-(polisztril-ciklopentadienil)-szilán-cirkónium-diklorid, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztril-szilán-cirkónium-diklorid és difenil-(9-fluorenil)-polisztril-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid.

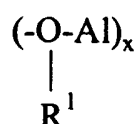
A polimerrel kapcsolt metallocéneket megfelelő kokatalizátorokkal kombinációban alkalmazhatjuk olefinek polimerizálására alkalmas katalizátor rendszerek előállítására. Megfelelő kokatalizátorok lehetnek az olyan szerves fém kokatalizátorok, amelyeket mindezideig az átmenetifém-tartalmú olefin polimerizációs katalizátorokkal kapcsolatban kifejlesztettek. Néhány tipikus példaként megemlítjük a Periódusos rendszer IA, IIA és IIIB csoportjába tartozó fémek szerves fémvegyületeit. Ilyen vegyületek például a szerves fém-halogenidek, a szerves fém-hidridek és fém-hidridek. Ezekre a vegyületekre példaként megemlítjük a következő vegyületeket: trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, dietil-alumínium-klorid és dietil-alumínium-hidrid. Az ismert kokatalizátorokra további példaként megemlítjük a stabil nem-koordinációsán kötött ellenanionok alkalmazását, mint például az US 5 155 080 számú szabadalmi leírásban ismertetett ilyen típusú vegyületeket, mint például a trifenil-karbénium-tetrakis(pentafluor-fenil)-boronát alkalmazását. További példaként megemlítjük a trimetil-alumínium és dimetil-fluor-alumínium elegyének alkalmazását, amint azt például Zambelli és munkatársai a *Macromolecules*, 22, 2186 (1989) irodalmi helyen ismertetik.

Jelenleg a szerves aluminoxán kokatalizátorok az előnyös kokatalizátorok. Különböző eljárások ismeretesek szerves aluminoxánok előállítására. Egy ismert eljárás szerint egy trialkil-alumíniumhoz szabályozott módon vizet adagolnak. Egy másik ismert eljárás szerint egy trialkil-alumíniumot



és egy szénhidrogént adszorpciós vizet tartalmazó vegyülettel vagy kristályvizet tartalmazó sóval egyesítenek. Számos megfelelő szerves aluminoxán kereskedelmi forgalomban hozzáférhető.

Általában a szerves aluminoxánok



általános képletű ismétlődő egységet tartalmazó oligomer, lineáris és/vagy ciklusos hidrokarbil aluminoxánokból épülnek fel, ahol a képletben minden egyes R^1 jelentése hidrokarbilcsoport, előnyösen 1-8 szénatomos alkilcsoport, X értéke 2-50, előnyösen 4-40 és még előnyösebben 10-40. Általában R^1 jelentése metil- vagy etilcsoport. Előnyösen az ismétlődő csoportok legalább 30 mól%-a R^1 helyében metilcsoportot tartalmaz, még előnyösebben az ismétlődő egységek legalább 50 és legelőnyösebben legalább 70 mól%-a tartalmaz R^1 helyében metilcsoportot. Általában a szerves aluminoxánok előállítása folyamán lineáris és ciklikus vegyületek elegyét kapjuk. A kereskedelmi forgalomban hozzáférhető szerves aluminoxánok szénhidrogén oldatban általában aromás szénhidrogén oldatokban kaphatók.

Szilárd szerves aluminoxá-termékeket oly módon állíthatunk elő, hogy egy szerves aluminoxánt és egy oxigén-tartalmú vegyületet, ami lehet egy szerves boroxin, szerves borán, szerves peroxid, alkilén-oxid vagy szerves karbonát, reagáltatunk. Előnyös a szerves boroxinok alkalmazása.

A szerves aluminoxán mennyisége a polimerrel kapcsolt metallocénre vonatkoztatva a választott adott katalizátortól és a kívánt eredményektől függően széles intervallumban változhat. Általában a szerves aluminoxán mennyisége a polimerrel kapcsolt metallocénben lévő 1 mól fémre vonatkoztatva körülbelül 0,5-10 000 mól, előnyösen körülbelül 10-5000 mól és még előnyösebben 50-5000 mól. A fentiekben a polimerrel kapcsolt ligandum, a polimerrel kapcsolt metallocén és a katalizátor rendszer előállí-

tásánál ismertetett reakciólépéseket általában egy oldószer vagy egy hígító-szer jelenlétében kivitelezünk. Oldószerként vagy hígítóanyagként például tetrahidrofuránt, diklór-metánt, toluolt, heptánt, hexánt, ciklohexánt, benzolt vagy dietil-étert alkalmazunk. Előnyösen a polimerrel kapcsolt ligandumokat és polimerrel kapcsolt metallocéneket nem-koordinációs oldószerek, mint például nem-ciklusos éterek alkalmazásával állítjuk elő.

A találmány szerinti polimerizációs eljárásban monomerként számos olefin vegyületet alkalmazhatunk. Így az olefinek lehetnek lineáris, elágazó és ciklusos alifás olefinek. Bár a találmány szerinti eljárásban bármilyen ismert alifás olefint megfelelően alkalmazhatunk a metallocénekkal, leginkább 2-18 szénatomos olefineket alkalmazunk. Előnyösen etilént és propilént polimerizálunk. Gyakran egy második olefint (komonomer), amely 2-12 szénatomos, előnyösen 4-10 szénatomos, is alkalmazhatunk. Ilyen monomerekre példaként megemlítjük a következő monomereket: propilén, 1-butén, 1-pentén, 4-metil-1-pentén, 2-pentén, 1-hexén, 2-hexén, ciklohexén, 1-heptén és diének, mint például butadién.

A találmány szerinti polimerizációs eljárást szakaszosan vagy folyamatosan végezhetjük. Az olefint, a polimerrel kapcsolt metallocént és a szerves aluminoxán kokatalizátort bármilyen sorrendben érintkeztethetjük. Előnyösen a polimerrel kapcsolt metallocént és a szerves aluminoxánt az olefinnel történő érintkeztetés előtt érintkeztetjük. Általában egy hígítóanyagot, mint például izobutánt adagolunk a reaktorba. A reaktort a kívánt reakcióhőmérsékletre melegítjük és az olefint, mint például etilént, beadagoljuk, majd körülbelül 0,5-5,0 MPa parciális nyomáson tartjuk a legjobb eredmények elérése érdekében. A kívánt reakcióidő-periódus végén a polimerizációs reakciót lezárjuk és az el nem reagált olefint és hígítóanyagot a reaktorból kiűzzük. A reaktort ezután kinyithatjuk és a polimert szabadon



folyó, fehér, szilárd anyagként kapjuk, amit megszárítva a termék polimert kapjuk.

Az olefin és a katalizátor rendszer érintkeztetésének körülményei az alkalmazott olefintől függően széles tartományban változhatnak. Általában a hőmérséklet körülbelül 20-300 °C, előnyösen 50-110 °C. A nyomás általában körülbelül 0,5-5,0 MPa tartományban változhat.

A találmány szerinti eljárást alkalmazhatjuk gázfázisú részecskeképző polimerizációs eljárásban vagy szuszpenziós polimerizációs eljárásban. Egy különösen előnyös részecskeképző polimerizációs eljárásban folyamatos hurokreaktort alkalmazunk, amelybe folyamatosan bemérjük megfelelő mennyiségekben a hígítóanyagot, a katalizátor rendszert és a polimerizálható vegyületeket, bármilyen kívánt sorrendben. Általában a polimerizációban egy nagyobb szénatomszámú α -olefin-komonomert és adott esetben hidrogént is alkalmazunk. Általában a részecskeképző polimerizációs eljárást körülbelül 50-110 °C hőmérsékleten játszadjuk le, bár ennél magasabb illetve alacsonyabb hőmérsékleteket is alkalmazhatunk. Különböző molekulatömeg eloszlású polietiléneket állíthatunk elő a hidrogén mennyiségének változtatásával. A reakcióterméket folyamatosan távolíthatjuk el a reaktorból és a polimert megfelelő módon kinyerjük, általában a hígítóanyag és az el nem reagált monomerek elgőzölögtetésével és a kapott polimer szárításával.

A következő példákban a találmány szerinti megoldásokat, a korlátozás igénye nélkül, részletesebben bemutatjuk.

1. példa

Polisztirolt állítunk elő a következő módon: 2 l térfogatú, háromnyakú gömblombikba, ami keverővel, gázbevezetővel és hőmérővel van ellátva, bemérünk, 5,00 g poli(vinil-alkohol)-t és 1 l vizet tartalmazó oldatot, majd az oldathoz 200 ml (1,74 mol) sztirolt adagolunk. A reakcióelegybe ezután



73,6 ml (0,435 mol) divinil-benzolt (70 tömeg% etil-vinil-benzolban) és azo-biszizovajsavdinitril-t, majd a kapott reakcióelegyet kevertetjük. A keverő sebességének szabályozásával a monomer cseppek méretét beállítjuk. A hőmérsékletet 60 °C-ra emeljük. Körülbelül 1 óra elteltével részecskék láthatók, ekkor a keverő sebességét megduplázzuk, hogy a részecskék koagulációját megakadályozzuk. A reakcióelegy hőmérsékletét 5 órás időtartam alatt 90 °C-ra emeljük, majd a reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten 1 órán át tartjuk. A reakcióelegyet ezután lehűtjük, szűrjük, majd a polimert 10 x 2 l vízzel, 50 ml tetrahidrofuránnal (THF) és 500 ml acetonnal mossuk. Az így kapott polisztirol polimert egy éjszakán át 80 °C hőmérsékleten szárítjuk, majd egységes szemcseméretű frakciókká szitáljuk.

Klórmetilezett polisztirolt állítunk elő oly módon, hogy 60,00 g polisztirolt 200 ml (klór-metil)-metil-éterrel 0,5 órán át szobahőmérsékleten egy jól szellőző elszívókamrában reagáltatunk. A reakcióelegyet 0 °C hőmérsékletre hűtjük, majd 0,5 órás időperiódus alatt 12 ml SnCl_4 -et és 50,0 ml (klór-metil)-metil-étert csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet 72 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük, majd leszűrjük. A sárga színű reakcióterméket 500 ml dioxán/víz (1 : 1), 500 ml dioxán/víz/konc. HCl (2 : 2 : 1) eleggyel és 500 ml dioxánnal mossuk. Az így kapott klórmetilezett polisztirol polimert 48 órán át, szobahőmérsékleten szárítjuk.

Metil-polisztirol-ciklopentadiént állítunk elő oly módon, hogy 20,00 g klórmetilezett polisztirolt (24,0 mmol Cl) és 4,15 g (47,11 mmol) ciklopentadienil-nátriumot 100 ml THF-ben reagáltatunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 120 órán át kevertetjük. A sárga színű terméket 5 x 50 ml etanollal és 5 x 50 ml THF-fel mossuk. Az így kapott metil-polisztirol-ciklopentadién-polimert szobahőmérsékleten egy éjszakán át szárítjuk.

Lítiumozott metil-polisztirol-ciklopentadiént állítunk elő oly módon, hogy 5,90 g metil-polisztirol-ciklopentadiént 20,0 ml (32,00 mmol) n-butil-



-lítiummal 50 ml dietil-éterben reagáltatunk. A reakcióelegyet 48 órán át, szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk és az így kapott narancssárga színű, lítiumozott metil-polisztiliril-ciklopentadiént 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk.

Klór-difenil-(9-fluorenil)-szilán szerves halogenid vegyületet állítunk elő oly módon, hogy fluorenil-lítiumot diklór-difenil-szilánnal reagáltatunk. A fluorenil-lítiumot oly módon állítjuk elő, hogy jéghűtés mellett 25,00 g (150,40 mmol) fluorént 94,0 ml (150,40 mmol) n-butil-lítiummal (1,6 molos hexános oldat) 150 ml dietil-éterben lassan reagáltatunk. A sötétvörös színű oldatot szobahőmérsékleten, egy éjszakán át kevertetjük. Az oldószert vákuum alkalmazásával eltávolítjuk. Az így kapott sárga színű, szilárd fluorenil-lítiumot 45,0 ml (216,82 mmol) diklór-difenil-szilán 500 ml pentános oldatába adjuk. A kapott reakcióelegyet szobahőmérsékleten egy éjszakán át kevertetjük. Az oldószert ezután vákuum alkalmazásával eltávolítjuk, és a sárga színű maradékot dietil-éterrel extraháljuk, majd nátrium-szulfáton átszűrjük. Az oldószert vákuum alkalmazásával eltávolítjuk, és a viszkózus maradékot 100 ml pentánnal elkeverjük. Az így kapott szerves halogenid vegyület a klór-difenil-(9-fluorenil)-szilán fehér, szilárd csapadékként válik ki. Hozam: 80-90 %.

Difenil-(9-fluorenil)-[(polisztiliril-metil)-ciklopentadienil]-szilán polimerrel kapcsolt ligandumot állítunk elő oly módon, hogy klór-difenil-(9-fluorenil)-szilánt a fentiekben előállított lítiumozott metil-polisztiliril-ciklopentadiénnel reagáltatunk. A lítiumozott metil-polisztiliril-ciklopentadienilt 5 ml N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diaminnal és 2,68 g (7,00 mmol) klór-difenil-(9-fluorenil)-szilánnal 50 ml dietil-éterben reagáltatjuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten, 48 órán át kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk, és az így kapott sárga színű, polimerrel kapcsolt ligandumot a difenil-(9-



-fluorenil)-[(polisztilil-metil)-ciklopentadienil]-szilánt 5 x 50 ml dietil-éterrel mossuk.

Difenil-(9-fluorenil)-[(polisztilil-metil)-ciklopentadienil]-szilán-cirkónium-diklorid polimerrel kapcsolt metallocént állítunk elő oly módon, hogy lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot cirkónium-tetrakloriddal reagáltatunk. A lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot oly módon állítjuk elő, hogy a fentiekben előállított difenil-(9-fluorenil)-[(polisztilil-metil)-ciklopentadienil]-szilánt 20,0 ml (32,00 mmol) n-butil-lítiummal reagáltatjuk 50 ml dietil-éterben. A reakcióelegyet 48 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk és a kapott narancssárga színű polimert 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk. Az ily módon lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot 50 ml dietil-éterben 1,65 g (7,08 mmol) cirkónium-tetrakloriddal reagáltatjuk. A reakcióelegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk, és a sárga színű polimert 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk. Az ily módon előállított, polimerrel kapcsolt metallocént a difenil-(9-fluorenil)-[(polisztilil-metil)-ciklopentadienil]-szilán-cirkónium-dikloridot egy éjszakán át szobahőmérsékleten szárítjuk.

2. példa

Lítiumozott polisztiliolt állítunk elő oly módon, hogy brómozott polisztiliolt és n-butil-lítiumot reagáltatunk. A brómozott polisztiliolt oly módon állítjuk elő, hogy 50,00 g fentiekben előállított polisztiliolt (0,4 mol fenilcsoport) 6,0 ml Br₂-vel (0,1 mol) és 1,0 g FeCl₃-mal 500 ml kloroformban reagáltatunk. A vörösesbarna színű szuszpenziót 48 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A polimert szűrjük és 2 x 100 ml THF-fel, 6 x 100 ml toluollal, 2 x 100 ml acetonnal, 1 x 100 ml hexánnal és 1 x 100 ml dietil-éterrel mossuk. Az ily módon előállított sárga színű, brómozott polisztiliol polimert egy éjszakán át 60 °C hőmérsékleten szárítjuk. A brómozott polisztiliolt ezután lítiumozzuk oly módon, hogy 5,60 g brómozott polisztiliolt



(16,8 mmol Br), 20,0 ml (32,0 mmol) n-butil-lítiummal (1,6 molos hexános oldat) 60 ml toluolban reagáltatunk. A reakcióelegyet 5 órán át 60 °C hőmérsékleten kevertetjük. A reakció folyamán a sárga színű polimer barna színűre változik. A felülúszót dekantáljuk, és az ily módon előállított lítiumozott polisztirolt 5 x 50 ml dietil-éterrel mossuk.

Klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilán szerves halogenid vegyületet állítunk elő oly módon, hogy (9-fluorenil)-metil-diklór-szilánt és ciklopentadienil-nátriumot reagáltatunk. A (9-fluorenil)-metil-diklór-szilánt oly módon állítjuk elő, hogy fluorenil-lítiumot és metil-triklór-szilánt reagáltatunk. A fluorenil-lítiumot oly módon állítjuk elő, hogy 20 g (120 mmol) fluorént és 76 mmol butil-lítiumot (1,6 molos hexános oldat) 200 ml dietil-éterben reagáltatunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 1 órán át kevertetjük, majd az oldószert eltávolítjuk. Az ily módon előállított szilárd fluorenil-lítiumot kis adagokban 36 g (40 ml; 241 mmol) metil-triklór-szilánt és 700 ml pentánt tartalmazó oldathoz adagoljuk. A kapott reakcióelegyet szobahőmérsékleten, 1 órán át kevertetjük, majd a reakcióelegyet nátrium-szulfáton átszűrjük. Az oldat térfogatát ezután evaporálással 30 térfogat%-ra csökkentjük, majd a terméket -30 °C-on kristályosítjuk. Az ily módon előállított (9-fluorenil)-metil-diklór-szilán fehér színű, kristályos, porszerű anyag, hozam: 95 %. Ezután 5 g (17,9 mmol) (9-fluorenil)-metil-diklór-szilánt 1,6 g (18 mmol) ciklopentadienil-nátriummal reagáltatunk. A reakcióelegyet 4 órán át, szobahőmérsékleten kevertetjük. A reakcióelegyet ezután nátrium-szulfáton átszűrjük és az oldószert eltávolítjuk. Termékként klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilánt kapunk, élénksárga színű, szilárd anyag formájában.

A ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztil-szilán polimerrel kapcsolt ligandumot oly módon állítjuk elő, hogy klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilánt lítiumozott polisztirollal reagáltatunk. A fentiek szerint

előállított lítiumozott polisztirolt 6,04 g (15,64 mmol) klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilánnal 50 ml dietil-éterben reagáltatjuk. A reakcióelegyet 48 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk és az ily módon előállított sárga színű, polimerrel kapcsolt ligandumot, a ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztil-szilánt 5 x 50 ml dietil-éterrel mossuk.

A polimerrel kapcsolt metallocént, a ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztil-szilán-cirkónium-dikloridot oly módon állítjuk elő, hogy lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot cirkónium-tetrakloriddal reagáltatjuk. A lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot oly módon állítjuk elő, hogy a fentiekben előállított ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztil-szilánt 20 ml (32,00 mmol) n-butil-lítiummal 50 ml dietil-éterben reagáltatjuk. A reakcióelegyet 48 órán át, szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk és a narancssárga színű polimert 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk. Az ily módon előállított lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot ezután 3,70 g (15,87 mmol) cirkónium-tetrakloriddal 50 ml dietil-éterben reagáltatjuk. A reakcióelegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A felülúszót dekantáljuk, és az ily módon előállított narancssárga színű, polimerrel kapcsolt metallocént, ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-polisztil-szilán-cirkónium-dikloridot 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk, majd egy éjszakán át szárítjuk.

Katalizátor rendszert állítunk elő oly módon, hogy a polimerrel kapcsolt metallocént feleslegben lévő metil-aluminoxánnal (MAO) aktiváljuk. A katalizátor rendszer alkalmazásával etilént polimerizáltatunk a következő módon: 1 l térfogatú autoklávba bemérünk 500 ml hexán és 10 ml MAO, valamint előre meghatározott mennyiségű polimerrel kapcsolt katalizátor elegyét. Az autokláv hőmérsékletét 60 °C-ra emeljük, majd ezen a hőmérsékleten 1 órán át tartjuk állandó 0,9 MPa etilénnyomás mellett. A polimer-



rel kapcsolt katalizátor rendszer alkalmazásával a polimerizáció folyamán a reaktor falára polimer nem csapódik ki.

3. példa

Lítiumozott polisztirolt állítunk elő oly módon, hogy egy lombikban argon atmoszférában 1 g fentiekben ismertetett módon előállított brómozott polisztirolt 10 ml n-butil-lítiummal (1,6 molos hexános oldat) 30 ml toluolban reagáltatunk. A reakcióelegyet 6 órán át 60 °C hőmérsékleten kevertetjük. A reakcióelegyet ezután 3 x 50 ml dietil-éterrel mossuk.

Difenil-(9-fluorenil)-polisztilil-szilán polimerrel kapcsolt ligandumot állítunk elő oly módon, hogy a lítiumozott polisztirolt 50 ml éterben 1,53 g (4 mmol) 1. példában ismertetett módon előállított klór-difenil-(9-fluorenil)-szilánnal reagáltatunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 14 órán át kevertetjük. A reakcióelegy színe sárgászöld lesz. Az oldószert dekantáljuk és 2 x 50 ml éterrel, 50 ml metanollal és 2 x 50 ml éterrel mossuk.

Difenil-(9-fluorenil)-polisztilil-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid polimerrel kapcsolt metallocént állítunk elő oly módon, hogy a lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot ciklopentadienil-cirkónium-trikloriddal reagáltatjuk. A lítiumozott, polimerrel kapcsolt ligandumot oly módon állítjuk elő, hogy a fentiekben ismertetett módon előállított difenil-(9-fluorenil)-polisztilil-szilánt 50 ml éterben 10 ml n-butil-lítiummal (1,6 molos hexános oldat) reagáltatjuk. A reakcióelegyet 24 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. Az oldószert dekantáljuk és a sárga színű, szilárd maradékot 3 x 50 ml éterrel mossuk. A maradékhoz ezután 50 ml étert és 0,79 g (3 mmol) ciklopentadienil-cirkónium-trikloridot adunk és a kapott reakcióelegyet 48 órán át kevertetjük. Az oldószert dekantáljuk és az így kapott difenil-(9-fluorenil)-polisztilil-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-dikloridot 3 x 50 ml éterrel mossuk, majd szárítjuk.

Olefin polimerizációs katalizátor rendszert állítunk elő oly módon, hogy 100 mg, fentiekben ismertetett módon előállított, difenil-(9-fluorenil)-polisztiril-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-dikloridot 5 ml MAO-val (30 tömeg%-os toluolos oldat) reagáltatjuk. A polimerizációs reaktorba bemérünk 50 ml hexánt, 20 ml MAO-t és etilént. A reaktorba beadjuk a katalizátor rendszert és a hőmérsékletet 60 °C-ra emeljük. A polimerizálást 1 órán át folytatjuk. 27 g polietilént kapunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás metallocén katalizátor komponensként alkalmazható polimerrel kapcsolt ligandum előállítására, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy egy fémezett polisztirolt és egy szerves halogenid vegyületet reagáltatunk, ahol a polisztirol egy alkálifémmel fémezett és ahol a szerves halogenid-vegyület az $XM(R)_m$ általános képlettel jellemezhető, amely képletben X jelentése halogenid, M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és minden egyes R jelentése szénhidrogéncsoport, amely egymástól függetlenül 1-36 szénatomos, alkil-, cikloalkil-, aril- vagy ciklopentadienil-típusú csoport lehet, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, ahol a ciklopentadienil-típusú csoport ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoport, ahol a szubsztituensek 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogenidek lehetnek, és m értéke 2 vagy 3.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy szerves halogenid vegyületként egy klór-szilánt, előnyösen klór-difenil-(9-fluorenil)-szilánt vagy klór-ciklopentadienil-(9-fluorenil)-metil-szilánt alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy fémezett polisztirolként lítiumozott polisztirolt vagy lítiumozott metil-polisztil-ciklopentadiént alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy még a következő lépéseket tartalmazza:

- (i) a polimerrel kapcsolt ligandumot egy alkálifém vegyülettel, ami 1-12 szénatomot tartalmaz, reagáltatjuk fémezett, polimerrel kapcsolt ligandum kialakítására, majd



- (ii) a fémezett, polimerrel kapcsolt ligandumot és egy fém-halogenidet reagáltatjuk polimerrel kapcsolt metallocén kialakítására;

ahol a fémezett halogenid-vegyület a ZY_4 általános képlettel jellemezhető, ahol Z jelentése Zr, Hf, Ti vagy V; és ahol minden egyes Y jelentése egymástól függetlenül halogenid, metilcsoport, vagy 5-36 szénatomos ciklopentadienil-típusú csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább három Y szubsztituens jelentése halogenid.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy fém-halogenidként cirkónium-tetrahalogenidet, előnyösen cirkónium-tetrakloridot vagy egy aril-cirkónium-trihalogenidet, előnyösen ciklopentadienil-cirkónium-trikloridot alkalmazunk.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az eljárás még egy további lépést tartalmaz, amelyben a polimerrel kapcsolt metallocént egy aluminoxán kokatalizátorral reagáltatjuk egy katalizátor rendszer kialakítására.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy aluminoxán kokatalizátorként metil-aluminoxánt alkalmazunk és/vagy az aluminoxán kokatalizátor olyan mennyiségben van jelen, hogy a metallocénben lévő fém 1 moljára 0,5-10 000 mol alumínium jut.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított termék.

9. A $QM(R)_m$ általános képletű polimerrel kapcsolt ligandumok, ahol a képletben

Q jelentése polisztirol,

M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül szénhidrogénecsoport
- ami 1-20 szénatomos alkil- és cikloalkilcsoport, vagy 6-20 szénatomos arilcsoport lehet - vagy ciklopentadienil-típusú csoport, az-

zal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, ahol a ciklopentadienil-típusú csoport ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoport lehet, ahol a szubsztituensek 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogénidek lehetnek, és m értéke 2 vagy 3.

10. A 9. igénypont szerinti olyan polimerrel kapcsolt ligandum, amelynek képletében M jelentése Si, és amely ligandum előnyösen (9-fluorenil)-difenil-(polisztilil-ciklopentadienil)-szilán, (9-fluorenil)-ciklopentadienil-metil-polisztilil-szilán, (9-fluorenil)-difenil-polisztilil-szilán, (9-fluorenil)-ciklopentadienil-metil-(polisztilil-metil)-szilán vagy (9-fluorenil)-difenil-(polisztilil-metil)-szilán.

11. A $QM(R)_mZY_n$ általános képletű polimerrel kapcsolt metallocének, ahol a képletben

Q jelentése polisztilil,

M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül szénhidrogéncsoport - ami 1-20 szénatomos alkil- és cikloalkilcsoport, vagy 6-20 szénatomos arilcsoport lehet - vagy ciklopentadienil-típusú csoport, azal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, ahol a ciklopentadienil-típusú csoport ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoport lehet, ahol a szubsztituensek 1-12 szénatomos szén-



hidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogénidek lehetnek, és m értéke 2 vagy 3,

Z jelentése Zr, Hf, Ti vagy V; és

ahol minden egyes Y jelentése egymástól függetlenül egy halogénid, metilcsoport, hidrogénatom, vagy 5-36 szénatomos ciklopentadienil-típusú csoport, és

n értéke 2 vagy 3.

12. A 11. igénypont szerinti olyan polimerrel kapcsolt metallocén, amelynek képletében Z jelentése Zr, és amely metallocén előnyösen (9-fluorenil)-difenil-(polisztilir-ciklopentadienil)-szilán-cirkónium-diklorid, (9-fluorenil)-ciklopentadienil-metil-polisztiril-szilán-cirkónium-diklorid, (9-fluorenil)-difenil-polisztiril-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid, (9-fluorenil)-ciklopentadienil-metil-polisztiril-metil-szilán-cirkónium-diklorid vagy (9-fluorenil)-difenil-(polisztilir-metil)-szilán-ciklopentadienil-cirkónium-diklorid.

13. Egy polimerizációs katalizátor rendszer, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy egy polimerrel kapcsolt metallocénből és egy aluminoxán kokatalizátorból áll, ahol a polimerrel kapcsolt metallocén a $QM(R)_mZY_n$ általános képlettel írható le, ahol a képletben

Q jelentése polisztilir,

M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül szénhidrogéncsoport - ami 1-20 szénatomos alkil- és cikloalkilcsoport, vagy 6-20 szénatomos arilcsoport lehet - vagy ciklopentadienil-típusú csoport, azaz a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, ahol a ciklopentadienil-típusú csoport ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadi-

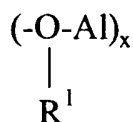
enil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoport lehet, ahol a szubsztituensek 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogénidek lehetnek, és m értéke 2 vagy 3,

Z jelentése Zr, Hf, Ti vagy V; és

ahol minden egyes Y jelentése egymástól függetlenül egy halogenid, metilcsoport, hidrogénatom, vagy 5-36 szénatomos ciklopentadienil-típusú csoport, és

n értéke 2 vagy 3; és

ahol a szerves aluminoxánok



általános képletű ismétlődő egységet tartalmaznak, ahol a képletben minden egyes R^1 jelentése 1-8 szénatomos hidrokárbilcsoport és x értéke 2-50.

14. Polimerizációs eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy legalább egy olefint polimerizációs körülmények között a 13. igénypont szerinti katalizátor rendszerrel érintkeztetünk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a polimerizációt 20-200 °C hőmérsékleten, előnyösen 50-110 °C hőmérsékleten végezzük.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a polimerizációt részecskeképző körülmények között játszadjuk le.

17. A 14. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy legalább egy olefinként etilént alkalmazunk.

18. Polimerizációs katalizátor rendszer, **a z z a l j e l l e m e z -v e**, hogy alapvetően egy polimerrel kapcsolt metallocénből és egy aluminoxán kokatalizátorból áll, ahol a polimerrel kapcsolt metallocén a $QM(R)_mZY_n$ általános képlettel írható le, ahol a képletben



Q jelentése polisztirol,

M jelentése Si, C, Ge, Sn, P vagy N és

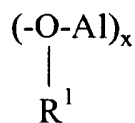
minden egyes R jelentése szénhidrogéncsoport - ami egymástól függetlenül 1-20 szénatomos alkil- és cikloalkilcsoport, vagy 6-20 szénatomos arilcsoport lehet - vagy ciklopentadienil-típusú csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R jelentése ciklopentadienil-típusú csoport és abban az esetben, ha M jelentése C, legalább két R csoport jelentése ciklopentadienil-típusú csoport, ahol a ciklopentadienil-típusú csoport ciklopentadienil-, szubsztituált ciklopentadienil-, indenil-, szubsztituált indenil-, fluorenil- és szubsztituált fluorenilcsoport lehet, ahol a szubsztituensek 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok, 1-12 szénatomos alkoxics csoportok vagy halogénidek lehetnek, és m értéke 2 vagy 3,

Z jelentése Zr, Hf, Ti vagy V; és

ahol minden egyes Y jelentése egymástól függetlenül egy halogénid vagy 5-36 szénatomos ciklopentadienil-típusú csoport, és

n értéke 2 vagy 3; és

ahol a szerves aluminoxánok

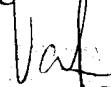


általános képletű ismétlődő egységet tartalmaznak, ahol a képletben minden egyes R^1 jelentése 1-8 szénatomos hidrokarbilcsoport és x értéke 2-50.

28 oldal rajz mellék

ler

A meghatalmazott:


dr. Valyoné T. Elvira
szabadalmi ügyvivő