

Komponensek és katalizátorok olefinek polimerizálására

KIVONAT

A találmány tárgya szilárd katalizátor komponens $\text{CH}_2=\text{CHR}$ képletű olefinek polimerizációjára, amelyekben R jelentése hidrogénatom vagy egy 1 - 12 szénatomos hidrokarboncsoport, amely szilárd katalizátor komponens magnézium-, titán-, halogénatomot és egy heteroatomot tartalmazó malonátot tartalmaz.

Az említett katalizátor olefinek, elsősorban propilén polimerizációjában nagy hozamokat és xilol oldhatóságban kifejezve nagy izotaktikus indexet eredményeznek.

P0104266

Komponensek és katalizátorok olefinek polimerizálására

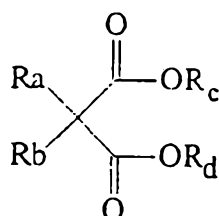
A jelen találmány olefinek polimerizálására szolgáló katalizátor komponensekre, a belőlük nyert katalizátorokra, és az említett katalizátorok alkalmazására vonatkozik $\text{CH}_2=\text{CHR}$ képletű olefinek polimerizációjában, amelyben az R jelentése hidrogénatom vagy 1 - 12 szénatomos hidrokarboncsoport. A jelen találmány főképpen olefinek sztereospecifikus polimerizációjához megfelelő katalizátor komponensekre vonatkozik, amelyek titánatomot, magnéziumatomot, halogénatomot és egy elektron donor vegyületet tartalmaznak, amelyet a heteroatomot tartalmazó malonsav észterek közül választunk meg (heteroatom-tartalmú malonátok). Az említett katalizátor komponensek olefinek polimerizációjában alkalmazva, különösen propilén polimerizációjában, polimerek nagy hozammal történő előállítását teszik lehetővé, és nagy izotakticitási indexet eredményeznek, amely a xilolban történő nagyfokú oldhatatlansággal fejezhető ki.

Bizonyos malonsav-észterek alkalmazása belső elektron donorként propilén polimerizációjára szolgáló katalizátorokban már régóta ismert a technika állásából.

Az EP-A-45 977 számú európai szabadalmi leírásban malonsav-észter (dietil-2,2-diizobutil-malonát) alkalmazását ismertetik belső donorként olefinek polimerizációjára szolgáló katalizátorban. Az EP-A-86 473 számú európai szabadalmi leírásban olefinek polimerizációjára szolgáló katalizátort ismertetnek, amely (a) Al-alkil-vegyületet, (b) az MgCl_2 -vel szemben bizonyos reaktivitást mutató elektron donor vegyületet, és (c) szilárd katalizátor komponenst tartalmaz, amely az MgCl_2 hor-

dozón titán-halogenidet és egy elektron donor vegyületet tartalmaz, amelyet az észter vegyületek számos osztályából választhatunk meg, beleértve a malonátokat. A fenti bejelentések közül egyik sem ismertet heteroatomokat tartalmazó malonátokat. Ugyanez érvényes az EP-A 86 644 számú európai szabadalmi leírásra, amelyben dietil-2-n-butil-malonát és dietil-2-izopropil-malonát alkalmazását ismertetik belső donorokként Mg-hordozós katalizátorokban, propilén polimerizációjára.

A fent említett bejelentésekben a közölt polimerizációs eredményeket megvizsgálva nyilvánvaló, hogy az említett malonátok alkalmazásakor ugyanazon hátrányokat észlelték, amelyet a még nem megfelelő polimerizációs hozam és/vagy a végső polimer nem megfelelő izotakticitása indexe mutat. Ezt a JP-08157521 számú japán szabadalmi leírásban ismertetettek is igazolják. Ezen szabadalmi bejelentés az olefinek polimerizációjára szolgáló szilárd katalizátor komponens előállítási eljárására vonatkozik, amely során egy magnéziumvegyület, egy titánvegyület és a halogéntartalmú vegyület reakciója során keletkezett szilárd katalizátor komponenst érintkeztetik egy vagy több elektrondonor vegyülettel, amely a következő általános képlettel adható meg:

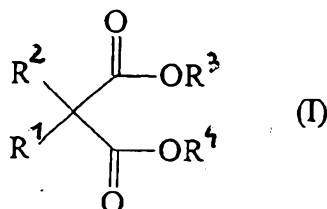


amelyben R_c és R_d azonos, vagy egymástól eltérő egyenesláncú vagy elágazóláncú, 1 - 10 szénatomos szénhidro-

géncsoport, és R_a és R_b azonos vagy egymástól eltérő, telített vagy ciklusos telített szénhidrogéncsoport, amely egy vagy több szekunder vagy terciér szénatomot tartalmaz, és 3 - 20 szénatomos. Habár a hozamokat és az izotakticitási indexet tekintve a fentiekben említett leírásokban javulást tapasztaltak, az eredmények még nem kielégítőek az ismertetett katalizátor komponensek gazdaságos alkalmazásához.

Felismertük, hogy meglepő módon a polimerizációs hozamok és a polimer izotakticitási indexe javítható olyan katalizátor komponensek alkalmazásával, amelyek heteroatomot tartalmazó malonátokat tartalmaznak belső donorokként.

Ezért a jelen találmány egyik célja olyan szilárd katalizátor komponensek biztosítása a $CH_2=CHR$ képletű olefinek polimerizációjára, amelyekben R jelentése hidrogénatom vagy 1 - 12 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely magnéziumatomot, titánatomot, halogénatomot és egy heteroatom tartalmú malonátot tartalmaz. A heteroatom kifejezésen olyan atomot értünk, amely a C-atomtól és hidrogénatomtól eltér, a malonsavban lévő oxigénatom mellett. Az elektrondonor vegyületeket főképpen a következő (I) általános képletű malonsav-észterek közül választhatjuk meg:



amelyben R^1 és R^2 azonos vagy egymástól eltérő csoport, és jelentése hidrogénatom vagy egy 1 - 20 szénatomos lineáris

vagy elágazó láncú alkil-, alkenil, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoport, és az említett R^1 és R^2 csoport egymáshoz is kapcsolódhat gyűrűt alkotva; R^3 és R^4 egymástól függetlenül az 1 - 20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoportok közül megválasztott csoport és R^3 és R^4 szintén egymáshoz kapcsolódhat gyűrűt alkotva; azzal a megkötéssel, hogy legalább az R^1 - R^4 csoportok egyike legalább egy heteroatomot tartalmaz, amelyet a következő csoportból választunk meg: halogénatomok, N, O, Si, Ge, P és S.

A heteroatomokat előnyösen a következő csoportból választjuk meg: F, Cl, Br és Si, és az egyik előnyös megvalósítási mód szerint az R^1 vagy R^2 csoportban vannak.

Az R^3 és R^4 csoportok előnyösen 2 - 8 szénatomos primer alkil-, arilalkil- vagy alkilarilcsoportok, amelyek heteroatomokat tartalmazhatnak. Előnyösebben primer elágazó láncú alkilcsoportok, amelyek adott esetben heteroatomokat tartalmaznak. Megfelelő R^3 és R^4 csoportokra példák, amelyek nem tartalmaznak heteroatomokat, a metil-, etil-, n-propil-, n-butil-, izobutil-, neopentil-, 2-etil-hexil-csoportok. Megfelelő R^3 és R^4 csoportokra példák, amelyek heteroatomokat tartalmaznak, a 2-klóretil-, 1-trifluor-metil-etil-, 2-trifluor-metil-propil-, 2-trimetil-szilil-etil-, 2-bróm-etil-, 2-trifluor-metil-propil-, 4-klór-benzil-, 2-fluor-etil-, 3-trimetil-szilil-allil-csoportok.

R^2 jelentése előnyösen, és különösen amikor R^1 jelentése hidrogénatom, lineáris vagy elágazó láncú, 3 - 20 szénatomos alkil-, cikloalkil-, arilalkilcsoport, előnyösebben R^2 jelentése 3 - 20 szénatomos szekunder alkil-, cikloalkil- vagy

arilalkilcsoport. Különösen előnyösek azok az (I) általános képletnek megfelelő vegyületek, amelyekben R^1 jelentése hidrogénatom és R^2 jelentése 5 - 20 szénatomos, primer lineáris vagy elágazó láncú alkilcsoport, 5 - 20 szénatomos cikloalkil-, 7 - 20 szénatomos arilalkil- vagy alkilarilcsoport. Az R^2 csoport előnyösen legalább egy heteroatomot tartalmaz. Megfelelő monoszubsztituált malonát vegyületekre specifikus példák a dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-malonát, dietil-2-(1-trifluor-metil-etilidén)-malonát, bisz(2-klóretil)-2-izopropil-malonát, dietil-2-(trimetil-szilil-metil)-malonát, dietil-2-(p-klór-benzil)-malonát, dietil-2-piperidil-malonát, dietil-2-(2-etil-piperidil)-malonát, dietil-2-(1-trifluor-metil-1-metiletil)-malonát, dietil-2- α -fenil-p-(trifluor-metil)-benzil-malonát, bisz(2-fluoretil)-2-izopropil-malonát és a bisz(2-fluoretil)-2-etil-malonát.

A diszubsztituált malonátok közül előnyös vegyületek azok, amelyekben az R^1 és R^2 csoport legalább egyike primer, 3 - 20 szénatomos alkil-, cikloalkil-, arilalkilcsoport.

Megfelelő diszubsztituált malonát vegyületekre specifikus példák a következők: dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-2-benzil-malonát, dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-2-metil-malonát, dietil-2-metil-trimetil-szilil-2-metil-malonát, dietil-2-(p-klór-benzil)-2-izopropil-malonát, dietil-2-piperidil-2-metil-malonát, dietil-2-(1-trifluor-metil-1-metil-etil)-2-metil-malonát, bisz(2-trimetil-szilil-etil)-2-izopropil-2-izobutil-malonát, bisz(p-klór-benzil)-2-ciklohexil-2-metil-malonát.

Meglepő módon azt ismertük fel, hogy azok a katalizátor komponensek, amelyekben a belső donor egy heteroatomot tartalmazó malonát, jobban működnek a hozamokat és az

izotakticitási indexet tekintve, mint azon katalizátor komponensek, amelyek heteroatomot nem tartalmazó analóg malonátokat tartalmaznak.

Amint a fentiekben ismertettük, a jelen találmány szerinti katalizátor komponensek a fenti elektron donor vegyületen kívül titán-, magnézium- és halogénatomot tartalmaznak. A katalizátor komponens célszerűen titánvegyületet tartalmaz, amely legalább egy titán-halogén kötést tartalmaz, és a fent említett elektron-donor vegyületet, magnézium-halogenid hordozóra felvitt formában. A magnézium-halogenid előnyösen aktív formában lévő $MgCl_2$, amely a szabadalmi irodalomban széles körben ismert Ziegler-Natta katalizátorok hordozójaként. Az USP 4 298 718 és USP 4 495 338 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertették először ezen vegyületek alkalmazását Ziegler-Natta katalizátorokban. Ezen szabadalmi leírásokból ismert, hogy az aktív formában lévő magnézium-dihalogenideket hordozóként vagy társ-hordozóként alkalmazzák katalizátor komponensekben olefinek polimerizációjára, amelyek olyan röntgen-diffrakciós spektrummal jellemezhetők, amelyben a legintenzívebb diffrakciós vonal, amely a nem aktív halogenid spektrumán megjelenik, intenzitásában csökken és egy olyan halogeniddel cserélődik fel, amelyhez tartozó vonal maximális intenzitása kisebb szögek felé tolódik az intenzívebb vonalához viszonyítva.

Az előnyös titánvegyületek, amelyeket a jelen találmány szerinti katalizátor komponensekben alkalmazunk, a $TiCl_4$ és $TiCl_3$; továbbá a $Ti(OR)_{n-y}X_y$ általános képletű Ti-haloalkoho-

látok, amelyekben n jelentése a titán vegyértéke és y értéke egy 1 és n közötti szám, szintén alkalmazható.

A szilárd katalizátor komponens előállítása számos különböző módszer szerint elvégezhető.

Ezen módszerek egyike szerint a vízmentes állapotú magnézium-dikloridot és a heteroatomot tartalmazó malonátot összeőröljük olyan körülmények között, amelyek során a magnézium-diklorid aktiválódása lejátszódik. Az így kapott terméket feleslegben lévő TiCl_4 -vel egyszer vagy többször kezeljük $80 - 135^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Ezt a kezelést szénhidrogén oldószerrel történő mosás követi, amíg a kloridionok el nem tűnnek. Egy további módszer szerint, a vízmentes állapotú magnézium-klorid, a titánvegyület és a heteroatomot tartalmazó malonát összeőrlésével kapott terméket halogénezett szénhidrogénnel, mint például 1,2-diklór-etánnal, klórbenzollal, diklórmétánnal, stb. kezeljük. A kezelést 1 - 4 órán át végezzük 40°C hőmérséklettől a halogénezett szénhidrogén forráspontjáig terjedő hőmérsékleten. A kapott terméket ezt követően általában inert szénhidrogén oldószerekkel, mint például hexánnal mossuk.

Egy további módszer szerint a magnézium-dikloridot a jól ismert módszerek szerint előaktiváljuk és ezt követően feleslegben lévő TiCl_4 -vel kezeljük kb. $80-135^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten, amely oldat formájában heteroatomot tartalmazó malonátot tartalmaz. A TiCl_4 -vel történő kezelés megismételjük és a szilárd anyagot hexánnal mossuk az el nem reagált TiCl_4 eltávolítására.

Egy további módszer szerint magnézium-alkoholátokat vagy klór-alkoholátokat (főképpen az US 4 220 554 számú amerikai szabadalmi leírás szerint előállított klór-alkoholátokat) és többlet mennyiségű TiCl_4 -t reagáltatunk, amely heteroatomot tartalmazó malonátot tartalmaz oldat formájában, körülbelül 80 - 120 °C-os hőmérsékleten.

Az egyik előnyös módszer szerint a szilárd katalizátor komponensét a $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ képletű titánvegyület reagáltatásával állítjuk elő, amelyben n jelentése a titán vegyértéke és y értéke egy 1 és n közötti szám, előnyösen TiCl_4 , egy $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ képletű adduktból származó magnézium-kloriddal, amelyben p értéke egy 0,1 és 6 közötti szám, és R jelentése 1 - 18 szénatomos szénhidrogéncsoport. Az addukt gömbszemcsés formában megfelelően előállítható a magnézium-klorid és az alkohol összekeverésével egy inert szénhidrogén jelenlétében, amely az addukttal nem elegyedik, oly módon, hogy a keverést az addukt olvadási hőmérsékletének megfelelő körülmények között végezzük (100 - 130 °C). Ezt követően az emulziót gyorsan kvencseljük, miáltal az addukt kerek szemcsés formában megszilárdul. Ezen módszer szerint előállított gömb alakú szemcsés formájú adduktokra példákat az USP 4 399 054 és USP 4 469 648 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetnek. Az így kapott terméket közvetlenül reagáltathatjuk a titánvegyülettel, vagy azt megelőzően termikusan kontrollált dezalkoholálásnak vethetjük alá (80 - 130 °C), ily módon olyan adduktot előállítva, amelyben az alkohol mólszáma általában kisebb mint 0,3, előnyösen 0,1 - 2,5. A titánvegyülettel történő reagáltatást az addukt (dezalkoholált vagy nem)

hideg TiCl_4 -ben történő szuszpendáltatásával hajthatjuk végre (általában $0\text{ }^\circ\text{C}$); a keveréket $80 - 130\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk $0,5 - 2$ órán át. A TiCl_4 -vel történő kezelést egyszer, vagy többször hajthatjuk végre. A heteroatomot tartalmazó malonátot a TiCl_4 -vel történő kezelés során adagolhatjuk. Az elektrondonor vegyülettel történő kezelést egyszer vagy több alkalommal ismételhetjük.

A gömbszemcsés formájú katalizátor komponensek előállítását például a következő európai szabadalmi leírásokban ismertetik: EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EP-A-601525, valamint a WO98/44001 számon közzétett nemzetközi szabadalmi leírásban.

A fenti módszerrel előállított szilárd katalizátor komponensek fajlagos felülete (B.E.T. módszerrel meghatározva) általában 20 és $500\text{ m}^2/\text{g}$ közötti, és előnyösen 50 és $400\text{ m}^2/\text{g}$ közötti, és az összporozitása (B.E.T. módszerrel meghatározva) nagyobb mint $0,2\text{ cm}^3/\text{g}$, előnyösen $0,2$ és $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$ közötti. Az 1000 nm átmérőig terjedő pórusok következtében a porozitás (higanyos módszer) általában $0,3-1,5\text{ cm}^3/\text{g}$ értékig terjed, előnyösen $0,45-1\text{ cm}^3/\text{g}$ értékig.

A jelen találmány szerinti szilárd katalizátor komponens előállítására szolgáló további módszer szerint magnézium-dihidrokarbioxid vegyületeket, mint például magnézium-dialkoxidot vagy -diariloxidot halogénezünk TiCl_4 oldatával aromás szénhidrogénben (mint például toluolban, xilolban, stb.) 80 és $130\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleteken. Az aromás szénhidrogénben oldott TiCl_4 -vel történő kezelést egyszer vagy többször megis-

mételhetjük, és a heteroatomot tartalmazó malonátot ezen kezelés, vagy kezelések során adagoljuk.

A fenti előállítási módszerek bármelyike során a kívánt heteroatomot tartalmazó malonátot önmagában adagolhatjuk, vagy - alternatív módon - *in situ* nyerhetjük egy megfelelő prekursor alkalmazásával, amely a kívánt elektrondonor vegyületté képes alakulni, például olyan ismert kémiai reakciók során, mint például az észterezés, átésztereződés, stb. Általában a heteroatomot tartalmazó malonátot az $MgCl_2$ -re vonatkoztatva 0,01 - 1 tartományba eső molarányban alkalmazzuk, előnyösen 0,05-0,5 mól/mól arányban.

A jelen találmány szerinti szilárd katalizátor komponenst az ismert módszerek szerint szerves alumíniumvegyületekkel történő reagáltatással alakítjuk olefinek polimerizálására alkalmas katalizátorrá.

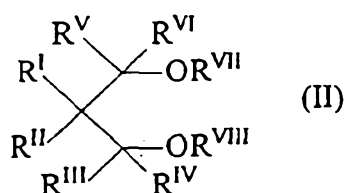
A jelen találmány egyik fontos célja olyan katalizátor $CH_2=CHR$ képletű olefinek polimerizációjára, amelyben R jelente hidrogénatom vagy 1 - 12 szénatomos hidrokarboncsoport, amely katalizátor a következők közötti reakció termékét tartalmazza:

- (a) magnéziumatomot, titánatomot és halogénatomot lényeges elemként tartalmazó szilárd katalizátor komponens és egy heteroatomot tartalmazó malonsav-észter;
- (b) egy alkil-alumínium vegyület és adott esetben
- (c) egy vagy több elektrondonor vegyület (külső donor).

A (b) alkil-alumínium-vegyületet előnyösen az olyan trialkil-alumínium-vegyületek közül választjuk meg, mint például a trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, tri-(n-butil)-alumínium,

tri-(n-hexil)-alumínium, tri-(n-oktil)-alumínium. A trialkil-alumínium vegyületek keverékeinek alkalmazása szintén lehetséges, például alkil-alumínium-halogenidekkel, alkil-alumínium-hidridekkel vagy alkil-alumínium-szeszkvikloridokkal, mint például az AlEt_2Cl és $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

A (c) külső donor vegyület a heteroatomot tartalmazó malonáttal megegyező típusú, vagy attól eltérő lehet. Megfelelő külső elektron donor vegyületekre példák a szilíciumvegyületek, éterek, észterek, mint például az etil-4-etoxi-benzoát, aminok, heterociklusos vegyületek és különösen a 2,2,6,6-tetrametil-piperidin, ketonok és a (II) általános képletnek megfelelő 1,3-diéterek:



amelyben R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} és R^{VI} azonos, vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 18 szénatomos szénhidrogéncsoport, és R^{VII} és R^{VIII} azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük megegyezik az R^{I} - R^{VI} csoportok jelentésével, azzal a különbséggel, hogy nem lehetnek hidrogénatomok; egy vagy több, az R^{I} - R^{VIII} csoportok közül összekapcsolódhat egy gyűrűt alkotva. Különösen előnyösek az 1,3-diéterek, amelyekben R^{VII} és R^{VIII} az 1 - 4 szénatomos alkilcsoportok közül megválasztott csoport.

A külső donor vegyületek egy másik előnyös osztálya az $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ képletű szilíciumvegyületek, amelyekben a és b 0-2-ig terjedő egész szám, c értéke egy 1-3-ig terjedő egész szám, és az $(a+b+c)$ összeg 4-gyel egyenlő; R^5 , R^6 és az R^7 csoportok jelentése alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoportok, amelyek 1 - 18 szénatomot tartalmaznak, és adott esetben heteroatomokat. Különösen előnyösek azon szilíciumvegyületek, amelyekben a értéke 1, b értéke 1, c értéke 2, legalább egy az R^5 és R^6 csoportok közül a következők közül megválasztott csoport: elágazó láncú alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoportok, amelyek 3 - 10 szénatomot tartalmaznak, adott esetben heteroatomokat, és R^7 jelentése egy 1 - 10 szénatomos alkilcsoport, célszerűen metilcsoport. Ilyen előnyös szilíciumvegyületekre példák a metil-ciklohexil-dimetoxiszilán, difenil-dimetoxiszilán, metil-(terc-butil)-dimetoxiszilán, diciklopentil-dimetoxiszilán, 2-etilpiperidinil-2-t-butil-dimetoxiszilán és az 1,1,1-trifluor-propil-2-etilpiperidinil-dimetoxiszilán. Továbbá azon szilíciumvegyületek is előnyösek, amelyekben a értéke 0, c értéke 3, R^6 jelentése elágazó láncú alkil- vagy cikloalkilcsoport, amely adott esetben heteroatomokat tartalmaznak, és R^7 jelentése metilcsoport. Ilyen előnyös szilíciumvegyületekre példák a ciklohexil-trimetoxiszilán, terc-butil-trimetoxiszilán és a hexil-trimetoxiszilán.

A (c) elektron donor vegyületet olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a szerves alumínium vegyületet és az említett (c) elektrondonor vegyületet tekintve 0,1 - 500 tartományba eső molarány értéket eredményez, előnyösen 1 - 300, és előnyösebben 3 - 100 tartományba eső molarányt. Amint azt a fentiekben ismertettük, olefinek (ko)polimerizációjában alkalmazva, és kü-



lönösen a propilén polimerizációjában, a jelen találmány szerinti katalizátor nagy hozamokat és nagy izotakticitási indexszel rendelkező polimerek (nagyfokú xilolban történő oldhatatlanság (X.I.) formájában kifejezve) keletkezését eredményezi, amelyek kiválóan kiegyensúlyozott tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez különösen meglepő abban a tekintetben, hogy az alábbiakban bemutatott összehasonlító példákból láthatóan a heteroatomokat nem tartalmazó malonát vegyületek belső elektrondonorként történő alkalmazásával rosszabb eredményeket kaptunk a hozamokat és/vagy a xilolban való oldhatatlanságot tekintve.

Ezért a jelen találmány egyik további célját képezi egy olyan eljárás $\text{CH}_2=\text{CHR}$ képletű olefinek (ko)polimerizációjára, amelyben R jelentése hidrogénatom vagy 1 - 12 szénatomos hidrokarbilcsoport, amely eljárást a következők reakciója során keletkező terméket tartalmazó katalizátor jelenlétében hajtunk végre:

- (a) egy szilárd katalizátor komponens, amely magnézium-, ti-tán-, halogén- és egy heteroatomot tartalmazó malonát;
- (b) egy alkil-alumínium-vegyület és, adott esetben
- (c) egy vagy több elektron donor vegyület (külső donor).

Az említett polimerizációs eljárást az ismert módszerek szerint végezhetjük, például zagyos polimerizációval, hígítószerként egy inert szénhidrogén oldószert alkalmazva, vagy tömbi polimerizációs eljárással, cseppfolyós monomert (például propilént) alkalmazva reakcióközegként. Továbbá, a polimerizációs eljárást gázfázisban is végezhetjük, egy vagy több fluidizált vagy mechanikusan kevert ágyas reaktorban.

A polimerizációs reakciót rendszerint 20 - 120 °C közötti hőmérsékleten végezzük, előnyösen 40 - 80 °C-os hőmérsékleteken. Amennyiben a polimerizációs reakciót gázfázisban végezzük, a nyomás rendszerint 0,5 - 10 MPa, előnyösen 1 - 5 MPa. A tömbi polimerizációs eljárás során a működési nyomás rendszerint 1 - 6 mPa, előnyösen 1,5 - 4 MPa. Láncátvivő szerként hidrogént vagy más vegyületet alkalmazhatunk a polimer molekulatömegének szabályozására.

A következő példákat illusztráció céljából mutatjuk be, a találmány korlátozása nélkül.

Kísérleti módszerek

A jelen találmány szerint alkalmazott malonátokat halogénezett ketonok dietil-malonáttal történő Knoevenagel-kondenzációjával állítottuk elő, lásd: Tetrahedron, **29**, 635 (1973), amelyet a kettőskötés szelektív redukciója követett [J. March, az "Advanced Organic Chemistry" IV. kiadásban, (1992), 771-781. oldal]. Az etiltől eltérő alkoholos csoportot tartalmazó malonátokat a megfelelő dietil-malonát átészterezésével állítottuk elő, a DE 2822472 számú szabadalmi leírás 1. példájában leírtak szerint.

Általános propilén polimerizációs eljárás

Egy 4-literes autoklávba, amelyet nitrogén árammal öblítettünk 70 °C hőmérsékleten 1 órán át, 75 ml, 800 mg AlEt_3 -t tartalmazó hexánt, 79,8 mg diciklopentil-dimetoxiszilánt és 10 mg szilárd katalizátor komponenst töltöttünk propilén áramban 30 °C hőmérsékleten. Az autoklávot lezártuk, 1,5 normál liter hidrogént töltöttünk bele, és ezt követően keverés közben 1,2 kg cseppfolyós propilént tápláltunk be. A hőmérsékletet 70

°C-ra emeltük 5 perc alatt, és a polimerizációt ezen a hőmérsékleten 2 órán keresztül végeztük. Az el nem reagált propilént eltávolítottuk, a polimert kinyertük és 70 °C-on vákuumban 3 órán át megszárítottuk, majd lemértük és orto-xilollal frakcionáltuk a xilolban oldhatatlan rész meghatározására (X.I.) 25 °C hőmérsékleten.

Az X.I. meghatározása

2,5 g polimert oldottunk fel 250 ml orto-xilolban keverés közben 135 °C hőmérsékleten, 30 percen keresztül, majd az oldatot 25 °C-ra hűtöttük és 30 perc elteltével a fel nem oldódott polimert leszűrtük. A kapott oldatot nitrogén áramban elpárologtattuk, és a maradékot megszárítottuk és lemértük a feloldódott polimer százalékának meghatározására, és ezt követően a különbség képzésével a xilolban oldhatatlan frakció meghatározására (X.I., %).

Példák

1-5. példák és 6-9. összehasonlító példák

A szilárd katalizátor komponensek előállítása

Egy nitrogénnel öblített 500 ml-es négynyakú gömblombikba 250 ml TiCl_4 -t töltöttünk 0 °C hőmérsékleten. Keverés közben 10,0 g mikroszemcsés $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -t (az USP 4 399 054 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 2. példájában ismertetett módszerrel előállítva, azonban 3000 fordulat/perc keverési sebességet alkalmazva a 10 000 fordulat/perces sebesség helyett) és 7,5 mmol malonátot adagoltunk be. A hőmérsékletet 100 °C-ra növeltük és 120 percen át ezt a hőmérsékletet tartottuk. Ezután a keverést befejeztük, a szilárd

terméket ülepedni hagytuk és a felső folyadékréteget leeresztettük.

250 ml friss TiCl_4 -t adagoltunk. A keveréket $120\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 60 percen át reagáltattuk, majd a felső folyadékréteget leeresztettük. A szilárd anyagot hatszor vízmentes hexánnal ($6 \times 100\text{ ml}$) mostuk $60\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten. Végül a szilárd anyagot vákuumban megszáritottuk és analizáltuk. A malonát típusa és mennyisége (tömeg%), valamint a Ti mennyisége (tömeg%) a szilárd katalizátor komponensben az 1. táblázatban látható. A polimerizációs kísérletek eredményeit a 2. táblázatban mutatjuk be.

1. táblázat

Példa	Malonát		Ti
száma	típusa	tömeg%	tömeg%
1.	Dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-2-metil-malonát	19,3	3,4
2.	Dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-malonát	12,3	3,8
3.	Dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-2-benzil-malonát	16,8	3,9
4.	Dietil-2-(1-trifluor-metil-etilidén)-malonát	11,4	3,7
5.	bisz(2-klór-etil)-2-izopropil-malonát	13,1	3,3
6. összehasonlító	dietil-2-izopropil-2-metil-malonát	12,2	3,1
7. összehasonlító	dietil-2-izopropil-malonát	10,8	3,2
8. összehasonlító	dietil-2-izopropilidén-malonát	9,6	3,1
9. összehasonlító	dietil-2-izopropil-2-benzil-malonát	19,7	4,7

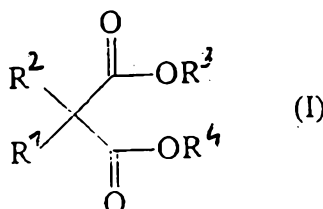
2. táblázat

Példa	Hozam	X.l.
száma	KgPP/g Kat	Tömeg%
1.	50	97,6
2.	49	97,3
3.	45	96,2
4.	40	94,4
5.	38	97,1
6. összehasonlító	42	97,0
7. összehasonlító	30	96,9
8. összehasonlító	25	93,4
9. összehasonlító	38	94,9

Szabadalmi igénypontok

1. Szilárd katalizátor komponens $\text{CH}_2=\text{CHR}$ képletű olefinek polimerizációjára, amelyekben R jelentése hidrogénatom vagy egy 1 - 12 szénatomos hidrokarboncsoport, amely szilárd katalizátor komponens magnézium-, titán-, halogénatomot és egy heteroatomot tartalmazó malonátot tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben a heteroatomot tartalmazó malonátot az (I) képletű vegyületek közül választjuk meg:



amelyben R^1 és R^2 azonos vagy egymástól eltérő csoport, és jelentésük hidrogénatom vagy egy 1 - 20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoport, és az említett R^1 és R^2 csoport egymáshoz kapcsolódhat egy gyűrűt alkotva; R^3 és R^4 egymástól függetlenül az 1 - 20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoportok közül megválasztott csoport és R^3 és R^4 csoportok szintén összekapcsolódhatnak egy gyűrűt alkotva; azzal a megkötéssel, hogy legalább az R^1 - R^4 csoportok közül legalább egy tartalmaz heteroatomot, amelyet a következő csoportból választunk meg: halogénatomok, N, O, Si, Ge, P és S.

3. A 2. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben a heteroatomot a következők közül választjuk meg: F, Cl, Br és Si.

4. A 2. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben R^3 és R^4 csoport jelentése primer alkil-, arilalkil- vagy alkilarilcsoport, amely 2 - 8 szénatomot tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben R^3 és R^4 csoport jelentése primer elágazó láncú alkilcsoport.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor komponens, amelyben R^3 és/vagy R^4 csoport heteroatomokat tartalmaz.

7. A 2. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben R^1 jelentése hidrogénatom és R^2 jelentése lineáris vagy elágazó láncú 3 - 20 szénatomos alkil-, cikloalkil-, arilalkilcsoport.

8. A 7. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben R^2 jelentése 3 - 20 szénatomos szekunder alkil-, cikloalkil- vagy arilalkilcsoport.

9. A 2. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben R^1 jelentése hidrogénatom és R^2 jelentése egy 5 - 20 szénatomos primer lineáris vagy elágazó láncú alkilcsoport, 5 - 20 szénatomos cikloalkilcsoport, 7 - 20 szénatomos arilalkil- vagy alkilarilcsoport.

10. A 7-9. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor komponens, amelyben az R^2 csoport heteroatomot tartalmaz.

11. Az 1-10. igénypontok szerinti katalizátor komponens, amelyben a heteroatomot tartalmazó malonátot a következő csoportból választjuk meg: dietil-2-(1-trifluormetiletil)-malonát, dietil-2-(1-trifluor-metil-etilidén-)malonát, bisz(2-klóretil)-2-izopropil-malonát, dietil-2-(trimetil-szilil-metil)-malonát, dietil-2-(p-

-klór-benzil)-malonát, dietil-2-piperidil-malonát, dietil-2-(2-etil-piperidil)-malonát, dietil-2-(1-trifluormetil-1-metiletil)-malonát, dietil-2- α -fenil-p-(trifluormetil)-benzil-malonát, bisz(2-fluoretil)-2-izopropil-malonát és a bisz(2-fluoretil)-2-etil-malonát.

12. A 2. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben mind az R^1 , mind az R^2 csoport hidrogénatomtól eltérő csoport és amelyben legalább az R^1 és R^2 csoport egyike primer 3 - 20 szénatomos alkil-, cikloalkil-, arilalkilcsoport.

13. A 12. igénypont szerinti katalizátor komponens, amelyben a heteroatomot tartalmazó malonátot a következő csoportból választjuk meg: dietil-2-(1-trifluor-metil-etil)-2-benzil-malonát, dietil-2-(1-trifluormetil-etil)-2-metil-malonát, dietil-2-metil-trimetil-szilil-2-metil-malonát, dietil-2-(p-klór-benzil)-2-izopropil-malonát, dietil-2-piperidil-2-metil-malonát, dietil-2-(1-trifluormetil-1-metil-etil)-2-metil-malonát, bisz(2-trimetil-szilil-etil)-2-izopropil-2-izobutil-malonát, bisz(p-klór-benzil)-2-ciklohexil-2-metil-malonát.

14. Az 1. igénypont szerinti szilárd katalizátor komponens, amely legalább egy Ti-halogént tartalmazó titán vegyületet és a heteroatomot tartalmazó malonátot tartalmaz aktív formában lévő Mg-halogenid hordozóra felvitt formában.

15. A 14. igénypont szerinti szilárd katalizátor komponens, amelyben a titánvegyület $TiCl_4$ vagy $TiCl_3$.

16. Az 1. igénypont szerinti szilárd katalizátor komponens gömb formában, amelynek fajlagos felülete (B.E.T. módszerrel meghatározva) 20 - 500 m^2/g , előnyösen 50 - 400 m^2/g , és összporozitása (B.E.T. módszerrel meghatározva) nagyobb, mint 0,2 cm^3/g , előnyösen 0,2 - 0,6 cm^3/g .

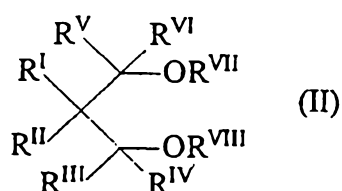
17. Katalizátor $\text{CH}_2=\text{CHR}$ képletű olefinek polimerizációjára, amelyekben R jelentése hidrogénatom, vagy egy 1 - 12 szénatomos hidrokarboncsoport, amely katalizátor a következők reakciótermékét tartalmazza:

- (a) az 1-16. igénypontok bármelyike szerinti szilárd katalizátor komponens;
- (b) alkil-alumínium-vegyület és adott esetben
- (c) egy vagy több elektrondonor vegyület (külső donor).

18. A 17. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a (b) alkil-alumínium-vegyület egy trialkil-alumínium-vegyület.

19. A 18. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a trialkil-alumínium-vegyületet a következő csoportból választjuk meg: trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, tri-(n-butil)-alumínium, tri-(n-hexil)-alumínium, tri-(n-oktil)-alumínium.

20. A 17. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a (c) külső donor vegyületet a (II) általános képletű 1,3-diéterek közül választjuk meg:



amelyben R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} és R^{VI} csoportok azonosak, vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 18 szénatomos szénhidrogéncsoportok, és R^{VII} és R^{VIII} csoport azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük megegyezik az $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VI}}$ csoportok jelentésével, azzal a különb-

séggel, hogy hidrogénatomtól eltérőek; egy vagy több, az R^I - R^{VIII} csoportok közül összekapcsolódhat gyűrűt alkotva.

21. A 17. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a (c) külső donor vegyület egy $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ képletű szilíciumvegyület, amelyben a és b értéke 0-2 egész szám, c értéke egy 1-4 egész szám, és az $(a+b+c)$ összeg 4-gyel egyenlő; R^5 , R^6 és az R^7 csoportok jelentése 1 - 18 szénatomos, adott esetben heteroatomokat tartalmazó alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoportok.

22. A 21. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a értéke 1, b értéke 1 és c értéke 2.

23. A 22. igénypont szerinti katalizátor, amelyben R^5 és/vagy R^6 csoport jelentése elágazó láncú alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport, amely 3 - 10 szénatomot, és adott esetben heteroatomokat tartalmaz, és R^7 jelentése 1 - 10 szénatomos alkilcsoport, célszerűen metilcsoport.

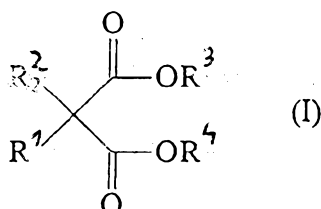
24. A 21. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a értéke 0, c értéke 3 és R^6 jelentése elágazó láncú alkil- vagy cikloalkilcsoport és R^7 jelentése metilcsoport.

25. A 23. vagy 24. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a szilíciumvegyületet a következő csoportból választjuk meg: metil-ciklohexil-dimetoxiszilán, difenil-dimetoxiszilán, metil-(terc-butil)-dimetoxiszilán, diciklopentil-dimetoxiszilán, ciklohexil-trimetoxiszilán, (terc-butil)-trimetoxiszilán, (terc-hexil)-trimetoxiszilán, 2-etilpiperidinil-2-(terc-butil)-dimetoxiszilán és az 1,1,1-trifluor-propil-2-etilpiperidinil-dimetoxiszilán.

26. Eljárás $CH_2=CHR$ képletű olefinek (ko)polimerizációjára, amelyekben R jelentése hidrogénatom, vagy egy 1 - 12 szénatomos hidrokarbilcsoport, azzal jellemezve, hogy az el-

járást a 17. igénypont szerinti katalizátor jelenlétében hajtjuk végre.

27. Az (I) általános képletű heteroatomot tartalmazó malonát:



amelyben R^1 és R^2 azonos vagy egymástól eltérő csoportok, és jelentésük hidrogénatom vagy egy 1 - 20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoport, és az említett R^1 és R^2 csoport egymáshoz kapcsolódhat egy gyűrűt alkotva; R^3 és R^4 csoportot egymástól függetlenül a következők közül választjuk meg: 1 - 20 szénatomos lineáris vagy elágazó láncú alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilarilcsoport, és R^3 és R^4 csoportok szintén összekapcsolódhatnak egy gyűrűt alkotva; azzal a megkötéssel, hogy legalább az R^1 - R^4 csoportok közül legalább egy tartalmaz legalább egy heteroatomot, amelyet a következő csoportból választunk meg: halogénatomok, N, O, Si, Ge, P és S.

28. Az (I) általános képletű heteroatomot tartalmazó malonátok alkalmazása elektrondonor vegyületekként olefinek polimerizációjára szolgáló katalizátorokban.

A meghatalmazott:

Albrecht
Pösch.

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda
Dr. Valyon Józsefné
szabadalmi ügyvivő

2007 NOV. 08