



(19) Országkód

HU**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL****SZABADALMI
LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

215 264 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 01038

(22) A bejelentés napja: 1995. 07. 18.

(30) Elsőbbségi adatok:

MI94A001516 1994. 07. 20. IT

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 95/02813

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/02580

(51) Int. Cl.⁶**C 08 F 4/642**

C 08 F 10/00

(40) A közzététel napja: 1996. 12. 30.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 11. 30.

(72) Feltalálók:

Albizzati, Enrico, Arona (IT)

Dall'occo, Tiziano, Ferrara (IT)

Galimberti, Maurizio, Milánó (IT)

Pennini, Gianni, Porotto (IT)

Resconi, Luigi, Ferrara (IT)

(73) Szabadalmaz:

Montell Technology Company B. V., Hoofddorp
(NL)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

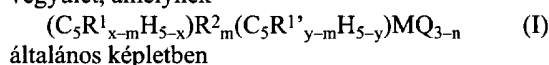
(54)

Katalizátorok és eljárás olefinek polimerizálására**KIVONAT**

A találmány olefinek polimerizálásához alkalmazható katalizátorokra, valamint olefinek polimerizálására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti katalizátorok a következő három komponens érintkeztetésével előállított termékek:

A) egy ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek

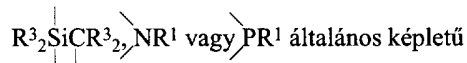
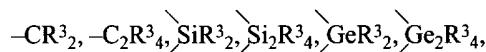


általános képletben

– M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;

– $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése azonos vagy eltérő módon helyettesített két ciklopentadienil-csoport;

– R^2 – vagyis a két ciklopentadienil-csoportot híd-ként összekötő szubsztituens – jelentése



csoport;

– a Q szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – halogénatom, hidrogénatom, $-R^1$, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1_2$ vagy $-PR^1_2$;

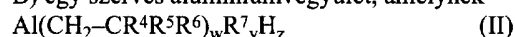
– m jelentése 0 vagy 1;

– n jelentése – bizonyos megkötéssel – 0 vagy 1;

– x jelentése m+1 és 5 közötti egész szám; és

– y jelentése m és 5 közötti egész szám;

B) egy szerves alumíniumvegyület, amelynek



általános képletben

– R^4 jelentése alkilcsoport, alkenilcsoport vagy aralkilcsoport;

– R^5 jelentése ugyancsak alkilcsoport, alkenilcsoport vagy aralkilcsoport, azzal a megjegyzéssel, hogy R^4 és R^5 együttesen gyűrűt is képezhet;

– R^6 jelentése alkilcsoport, alkenilcsoport és aralkilcsoport;

– R^7 jelentése adott esetben germánium- vagy szilíciumatomokat is tartalmazó alkil-, alkenil- vagy – adott esetben helyettesített – arilcsoport;

– w jelentése 1, 2 vagy 3;

– z jelentése 0 vagy 1; és

– y = 3-w-z; és y ≥ 0; valamint

C) víz.

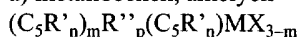
HU 215 264 B

A találmány olefinek polimerizálásához alkalmazható katalizátorokra, valamint olefinek polimerizálására szolgáló eljárásra vonatkozik. Részletesebben kifejezve, a találmány szerint olefinek polimerizálásához olyan, nagy aktivitású katalizátorokat alkalmazunk, amelyeket valamilyen átmenetifém ciklopentadienil-csoportot tartalmazó vegyületeiből, szerves alumínium-vegyületből és vízből állítunk elő. A találmány tárgyát képező eljárás szerint ilyen katalizátorok jelenlétében polimerizálunk olefineket.

Ismeretes, hogy olefinek polimerizálásakor aktivitást fejtenek ki azok a többszetevős, homogén katalizátorok, amelyek metallocének, alkil-alumínium-vegyületeken és vízen alapulnak.

A 384 171. számú európai szabadalmi bejelentésben olyan, olefinek polimerizálásához felhasználható katalizátorokat ismertetnek, amelyek a következő vegyületek reakciótermékei:

a) metallocének, amelyek



általános képletében

– $(C_5R'_n)$ jelentése egy adott esetben helyettesített ciklopentadienil-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy egy és ugyanazon ciklopentadienil-csoport két vagy négy R' szubsztituense egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

– R'' jelentése egy olyan kétértékű csoport, amely hidat képez a két ciklopentadienil-csoport között;

– X jelentése például halogénatom;

– M jelentése átmenetifém, mégpedig titán, cirkónium vagy hafnium;

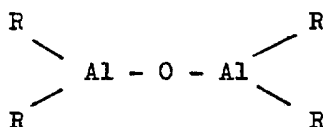
– p jelentése 0 vagy 1;

– m jelentése 0, 1 vagy 2,

azzal a megkötéssel, hogy ha $m = 0$, akkor $p = 0$ és ha $p = 0$, akkor legalább egy R' szubsztituens a hidrogénatomtól eltérő jelentésű; és

– $n = 4$, amennyiben $p = 1$ és $n = 5$, amennyiben $p = 0$; és

b) alumoxánok, amelyek

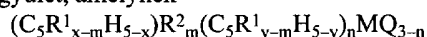


általános képletében R jelentése általában 2–20 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport vagy legfeljebb 20 szénatomos alkil-aril-csoport.

A b) pont szerinti alumoxánokat úgy állítják elő, hogy a megfelelő trialkil-alumínium-vegyületeket 2:1 molarányban reagáltatják vízzel. Az ismertetett példák szerint olyan alumoxánokat alkalmaztak, amelyek R szubsztituensei etilcsoportok, izobutilcsoportok vagy 2-metil-pentil-csoportok voltak.

Az 575 875. számú európai szabadalmi bejelentésben olyan, olefinek polimerizálásához felhasználható katalizátorokat ismertetnek, amelyek komponensei a következők:

A) egy ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek



általános képletében

– M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;

– $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése – egymástól függetlenül – helyettesített ciklopentadienil-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy ugyanazon ciklopentadienil-csoport két vagy négy R^1 szubsztituense egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet;

– R^2 jelentése egy olyan kétértékű csoport, amely hidat képez a két ciklopentadienil-csoport között;

– a Q szubsztituensek előnyös esetben klóratomok;

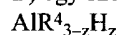
– m jelentése 0 vagy 1;

– n jelentése 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $n = 1$, ha $m = 1$;

– x jelentése egész szám $m+1$ és 5 között, a határértékeket is beleértve; és

– y jelentése egész szám m és 5 között, a határértékeket is beleértve;

B) egy szerves alumíniumvegyület, amelynek



20 általános képletében

– R^4 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy ezeknek a csoportoknak mindegyike tartalmazhat szilíciumatomokat vagy germániumatomokat is, és azzal a megkötéssel, hogy legalább egy R^4 szubsztituens egyenes szénláncú alkilcsoporttól eltérő jelentésű;

– z jelentése 0 vagy 1; valamint

C) víz.

A szerves alumíniumvegyület és a víz közötti mólarány 1:1 és 100:1 között van. Az előállítási példákban csak két szerves alumíniumvegyület alkalmazása szerepel: a triizobutil-alumíniumé és a triizohexil-alumíniumé.

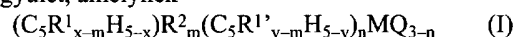
35 Az előzőekben referált szabadalmi bejelentésekben ismertetett katalizátorokkal kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk, hogy katalizálják ugyan az olefinek polimerizálódását, de aktivitásuk nem teljes mértékben kielégítő.

40 A találmány kidolgozásakor tehát azt tűztük ki célul, hogy javítjuk a már definiált, ismert katalizátorok aktivitását.

A célt olyan új katalizátorok kifejlesztésével értük el, amelyek olefinek polimerizálásakor sokkal nagyobb aktivitást fejtenek ki, mint az ismert katalizátorok.

45 Így a találmány kidolgozásának egyik eredményeként olefinek polimerizálásához rendelkezésre állnak olyan katalizátorok, amelyeket a következő komponensek érintkeztetésével állítunk elő:

A) egy ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek



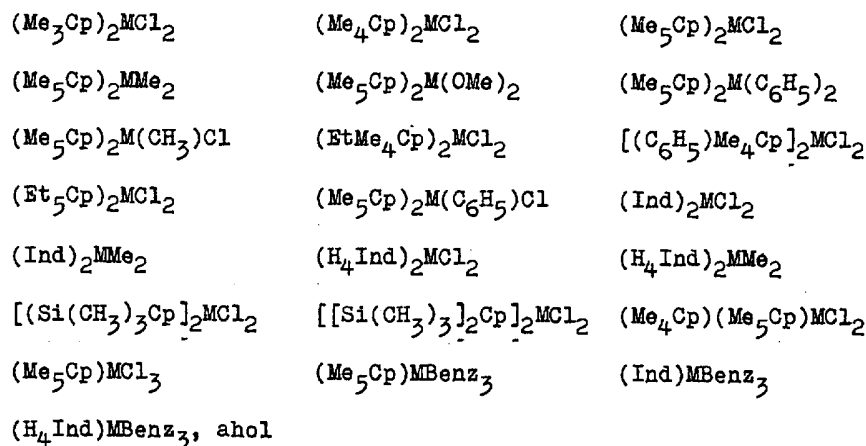
általános képletében

– M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;

– $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése azonos vagy eltérő módon helyettesített ciklopentadienil-csoport, amelyben

– az R^1 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–20 szénatomos alkilcsoport, 2–20 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szén-

- atomos alkil-aril-csoport vagy legfeljebb 20 szénatomos aril-alkil-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy a felsorolt csoportok tartalmazhatnak szilíciumatomokat, germániumatomokat vagy $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ csoportokat is, illetve ugyanazon a ciklopentadienil-csoporton levő két vagy négy R^1 szubsztituens képezhet egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt;
- R^2 – a két ciklopentadienil-csoportot hídaként összekötő szubsztituens – jelentése
- CR^3_2 , $-\text{C}_2\text{R}^3_4$, $-\text{SiR}^3_2$, Si_2R^3_4 , GeR^3_2 , Ge_2R^3_4 ,
- $\text{R}^3_2\text{SiCR}^3_2$, NR^1 vagy PR^1 általános képletű csoport, amelyekben
- az R^3 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – R^1 vagy hidrogénatom; illetve két vagy négy R^3 szubsztituens képezhet egy vagy két 3–6 szénatomos gyűrűt is;
- a Q szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – halogénatom, hidrogénatom, R^1 , OR^1 , SR^1 , NR^1_2 vagy PR^1_2 ;
- n jelentése 0 vagy 1;
- m jelentése 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $n = 1$, ha $m = 1$;
- x jelentése egész szám $m+1$ és 5 között, a határértékeket is beleértve; és
- y jelentése egész szám m és 5 között, a határértékeket is beleértve;
- B) egy szerves alumíniumvegyület, amelynek $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6)_w\text{R}^7_y\text{H}_z$ (II) általános képletében
- az azonos vagy eltérő $(\text{CH}_2-\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6)$ általános képletű csoportokban levő
- R^4 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- R^5 jelentése 3–50 szénatomos, elágazó szénláncú alkilcsoport, 3–50 szénatomos, elágazó szénláncú alkenilcsoport, legfeljebb 50 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 50 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy R^4 és R^5 adott esetben összekapcsolódva egy 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet; és
- R^6 jelentése hidrogénatom, 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- az R^7 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos alkil-aril-csoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aril-alkil-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy ezek a csoportok adott esetben tartalmazhatnak szilíciumatomokat vagy germániumatomokat is;
- w jelentése 1, 2 vagy 3;
- z jelentése 0 vagy 1; és
- $y = 3-w-z$; és $y \geq 0$; valamint
- C) víz.
- A szerves alumíniumvegyület és a víz molaránya 1:1 és 100:1 között, célszerűen 1:1 és 50:1 között van. Az $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ „molarány” megfelelő értéke például 2.
- Az alumínium és a ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület fémátoma közötti atomarány rendszerint (50–10 000):1, előnyös esetben (500–5000):1.
- Célszerű olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyületeket alkalmazni, amelyek (I) általános képletében az M fém cirkónium.
- Abban az esetben, ha $m = 0$, különösen azokat a ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyületeket lehet jó eredménnyel felhasználni, amelyekben a $\text{C}_5\text{R}^1_{x-m}\text{H}_{5-x}$ és a $\text{C}_5\text{R}^1_{y-m}\text{H}_{5-y}$ általános képletű csoportok pentametil-ciklopentadienil-csoportokat, indenil-csoportokat vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportokat jelentenek, a Q szubsztituensek pedig ugyanakkor klóratomok vagy 1–7 szénatomos szénhidrogéncsoportok, előnyösen metilcsoportok.
- A következőkben – korlátozási szándék nélkül – példaként felsoroljuk néhány olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület képletét, amely vegyületek (I) általános képletében $m = 0$:



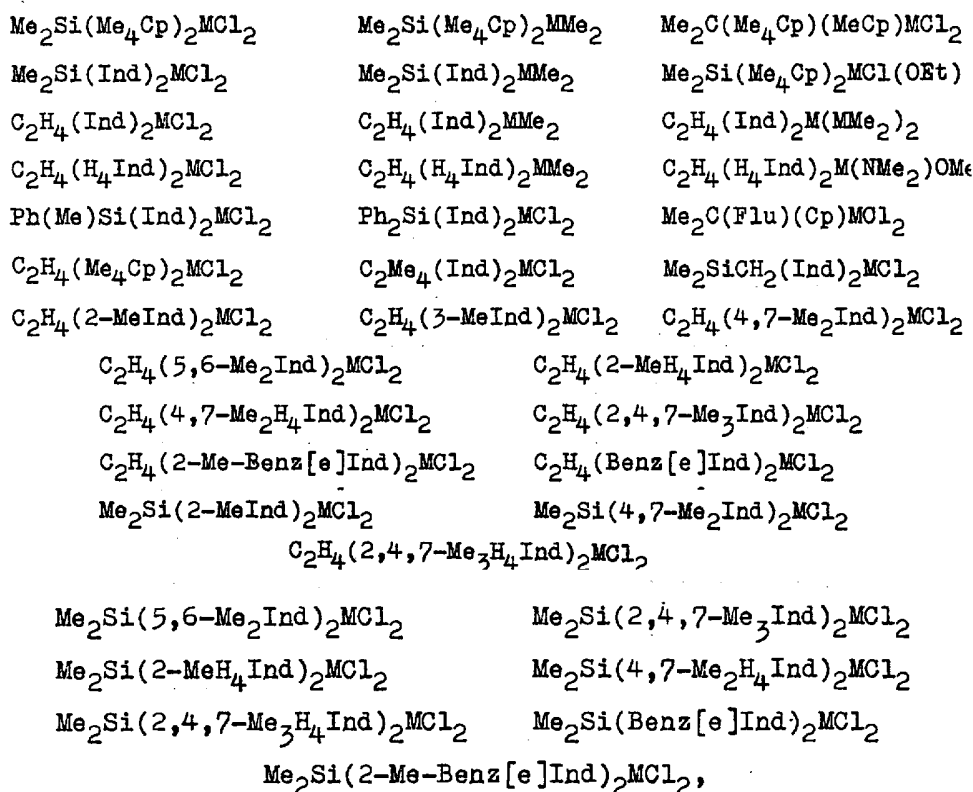
Me = metilcsoport, Et = etilcsoport, Cp = ciklopentadienil-csoport, Ind = indenilcsoport, H_4Ind =

4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport, Benz = benzilcsoport, M pedig Ti, Zr vagy Hf, előnyös esetben Zr.

Abban az esetben, ha $m = 1$, különösen azok a ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyületek megfelelőek, amelyeknek a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ általános képletű csoportjai tetrametil-ciklopentadienil-csoportok, indenilcsoportok, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok vagy fluorenilcsoportok, az R^2

szubsztituensük $-Si(CH_3)_2$ csoport vagy C_2H_4 csoport, míg a Q szubsztituensek klóratomok vagy 1–7 szénatomos szénhidrogéncsoportok, előnyös esetben metil-csoportok.

5 A következőkben – korlátozási szándék nélkül – példaként felsoroljuk néhány olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület képletét, amely vegyületek (I) általános képletében $m = 1$:



ahol Me = metilcsoport, Cp = ciklopentadienil-csoport, Ind = indenilcsoport, Flu = fluorenilcsoport, Ph = fenilcsoport, H_4Ind = 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoport és M jelentése Ti, Zr vagy Hf, előnyös esetben Zr.

A szerves alumíniumvegyületek (II) általános képletében R^4 jelentése előnyös esetben metilcsoport vagy etilcsoport; R^5 jelentése előnyös esetben 3–30, még előnyösebb esetben 4–10 szénatomos, elágazó szénláncú alkil- vagy alkenilcsoport vagy legfeljebb 30, még előnyösebb esetben 10 szénatomos alkil-aril-csoport vagy – adott esetben helyettesített – fenilcsoport; R^6 jelentése előnyös esetben hidrogénatom, R^7 jelentése pedig előnyös esetben 1–5 szénatomos alkilcsoport, például izobutilcsoport.

Példaként – minden korlátozási szándék nélkül – felsorolunk néhány, a találmány megvalósításához megfelelő, (II) általános képletű szerves alumíniumvegyületet:

- trisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium;
- bisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium-hidrid;
- izobutil-bisz(2-fenil-propil)-alumínium;
- diizobutil-(2-fenil-propil)-alumínium;
- izobutil-bisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium; és
- diizobutil-(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium.

A találmány szerinti katalizátorok komponenseként felhasználható szerves alumíniumvegyületeknek egy különleges csoportját alkotják azok a vegyületek, amelyek (II) általános képletében a $(CH_2-CR^4R^5R^6)$ csoport rövid szénláncú alfa-olefinek, például propilén vagy 1-butén oligomerizációs terméke. Ebben az esetben w célszerűen 1 vagy 2.

A találmány szerinti katalizátorok előállításához felhasználható alumíniumvegyületek szintetizálásához megfelelő alfa-olefin-oligomereket például úgy lehet elkészíteni, hogy az oligomerizálást például az L. Resconi és munkatársai által ismertetett metallocén katalizátorok [J. Am. Chem. Soc., 114. 1025–1032 (1992), illetve 562 258. számú európai szabadalmi bejelentés] egyikének a jelenlétében valósítjuk meg.

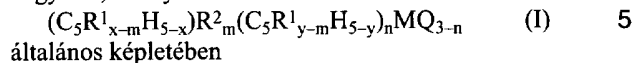
A találmány szerinti katalizátorok komponenseit különböző megoldásokkal lehet érintkeztetni egymással.

55 Lehetőség van például arra, hogy az alumíniumvegyületet először vízzel érintkeztessük, majd az így kapott reakcióterméket a metallocén vegyülettel hozzuk érintkezésbe.

Így a találmány kidolgozásának másik eredménye 60 ként olefinek polimerizálásához rendelkezésre állnak

olyan katalizátorok, amelyeket a következő komponensek érintkeztetésével állítunk elő:

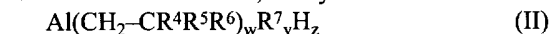
A) egy ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek



általános képletében

- M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;
- $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése azonos vagy eltérő módon helyettesített ciklopentadienil-csoport, amelyben
- az R^1 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–20 szénatomos alkilcsoport, 2–20 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos alkil-aril-csoport vagy legfeljebb 20 szénatomos aril-alkil-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy a felsorolt csoportok tartalmazhatnak szilíciumatomokat, germániumatomokat vagy $-Si(CH_3)_3$ csoportokat is, illetve ugyanazon a ciklopentadienil-csoporton levő két vagy négy R^1 szubsztituens képezhet egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt;
- R^2 – a két ciklopentadienil-csoportot hídként összekötő szubsztituens – jelentése CR^3_2 , $C_2R^3_4$, SiR^3_2 , $Si_2R^3_4$, GeR^3_2 , $Ge_2R^3_4$, $R^3_2SiCR^3_2$, NR^1 vagy PR^1 általános képletű csoport, amelyekben
- az R^3 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – R^1 vagy hidrogénatom; illetve két vagy négy R^3 szubsztituens képezhet egy vagy két 3–6 szénatomos gyűrűt is;
- a Q szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – halogénatom, hidrogénatom, R^1 , OR^1 , SR^1 , NR^1_2 vagy PR^1_2 ;
- m jelentése 0 vagy 1;
- n jelentése 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $n = 1$, ha $m = 1$;
- x jelentése egész szám $m+1$ és 5 között, a határértékeket is beleértve; és
- y jelentése egész szám m és 5 között, a határértékeket is beleértve;

B') víznek és egy olyan, szerves alumíniumvegyületnek a reakcióterméke, amelynek



általános képletében

- az azonos vagy eltérő $(CH_2-CR^4R^5R^6)$ általános képletű csoportokban levő
- R^4 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- R^5 jelentése 3–50 szénatomos, elágazó szénláncú alkilcsoport, 3–50 szénatomos, elágazó szénláncú alkenilcsoport, legfeljebb 50 szénatomos aralkilcsoport, legfeljebb 50 szénatomos aralkil-csoport vagy legfeljebb 50 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy R^4 és R^5 adott esetben összekapcsolódva egy 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet; és
- R^6 jelentése hidrogénatom, 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;

- az R^7 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos aril-alkil-csoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy ezek a csoportok adott esetben tartalmazhatnak szilíciumatomokat vagy germániumatomokat is;
- w jelentése 1, 2 vagy 3;
- z jelentése 0 vagy 1; és
- $y = 3-w-z$.

A szerves alumíniumvegyület és a víz molaránya 1:1 és 100:1 között, célszerűen 1:1 és 50:1 között van. Az Al/H_2O „molarány” megfelelő értéke például 2.

Az alumínium és a ciklopentadién-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület fémátoma közötti atomarány rendszert (50–10 000):1, előnyös esetben (500–5000):1.

A találmány szerinti katalizátorok komponenseit más módon is érintkezésbe hozhatjuk egymással, például úgy, hogy az alumíniumvegyületet először a ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyülettel, majd vízzel érintkeztetjük.

A találmány egyik különleges megvalósítási módja szerint úgy járunk el, hogy az alumíniumvegyületet feloldjuk valamilyen alifás vagy aromás inert szénhidrogénben – például heptánban vagy toluolban –, majd az így keletkezett oldathoz fokozatosan adagoljuk a vizet. Az így kapott oldatot ezután a ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyület megfelelő oldószerrel – például toluollal – elkészített oldatával érintkeztetjük.

A találmány szerinti katalizátorokat úgy is előállíthatjuk, hogy a polimerizálandó monomerbe vagy a polimerizálandó monomerek egyikébe adagoljuk be a vizet. Ebben az esetben az alumíniumvegyületet és a ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyületet előzetesen érintkezésbe kell hozni egymással, és csak ezután lehet őket felhasználni a polimerizáláshoz.

Úgy is eljárhatunk, hogy a vizet hidratált só formájában vagy valamilyen inert hordozóanyag – például szilícium-dioxid – felületén adszorbeált, illetve az inert hordozóanyagban abszorbeált formában alkalmazzuk.

Azt a megoldást is választhatjuk, hogy az alumíniumvegyületet felhasználása előtt bórsavanhidriddel és bórsavval reagáltatjuk.

A találmány szerinti katalizátorok inert hordozóanyagokra felvitt állapotban is felhasználhatók. Ilyen hordozós katalizátorokat úgy állíthatunk elő, hogy inert hordozóanyagokra – például szilícium-dioxidra, alumínium-oxidra, sztirol/divinil-benzol kopolimerekre, polietilénre vagy polipropilénre – leválasztjuk a ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyületet vagy annak előzetesen vízzel reagáltatott alumíniumvegyülettel képzett reakciótermékét vagy az előzetesen vízzel, majd a ciklopentadienil-csoporto(ka)t tartalmazó vegyülettel reagáltatott alkil-alumínium-vegyületet.

Az így előállított szilárd vegyületet további alkil-alumínium-vegyület beadagolása után jó eredménnyel lehet felhasználni gázfázisú polimerizálási műveletek katalizátoraként. (Az alkil-alumínium-vegyületet ön-

magában vagy vízzel reagáltatott formában lehet beadagolni.)

A találmány szerinti katalizátorok előállításához felhasználható inert hordozóanyagok közül különösen jó eredménnyel lehet alkalmazni az aktív hidrogénatomokkal rendelkező funkciós csoportokkal funkcionizált porózus szerves hordozóanyagokat. Ezek közül is kiemelkedően jó eredménnyel alkalmazhatók azok a katalizátorok, amelyek szerves hordozóanyaga részlegesen térhálósított sztirol polimer. Ilyen hordozóanyagokat ismertetnek a 633 272. számú európai szabadalmi bejelentésben, amelynek a szövegét a találmány ismertetését kiegészítő referenciaanyagnak tekintjük.

A találmány szerinti katalizátorokat olefinek polimerizációs reakcióinak az elősegítésére lehet felhasználni.

Így a találmány tárgyát képezi az az eljárás is, amely szerint olefineket az eddigiek során ismertetett katalizátorok jelenlétében polimerizálunk.

A találmány szerinti eljárás alkalmazásával polimerizálható olefinek közül megemlíjük például azokat az alfa-olefineket, amelyek $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletében R jelentése hidrogénatom vagy 1–20 szénatomos alkilcsoport.

A találmány szerinti katalizátorokat jó eredménnyel lehet felhasználni etilén homopolimerizálásához – első sorban nagy sűrűségű, úgynevezett kisnyomású polietilén (HDPE) előállításához –, valamint etilén kopolimerizálásához, első sorban lineáris kis sűrűségű, úgynevezett lineáris nagy nyomású polietilén (LLDPE) előállításához.

Az előállítható LLDPE-kopolimerekben az etilén-egységek 80–99 mol%-ban vannak jelen. A találmány szerinti eljárással előállított, 0,87–0,95 g/cm³ sűrűségű LLDPE-kopolimerekre az jellemző, hogy a polimerláncban az alfa-olefin-egységek eloszlása egyenletes.

Az etilén-kopolimerek előállításához társmonomerként felhasználható olefinek közé tartoznak azok az alfa-olefinek, amelyek $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletében R jelentése 1–20 szénatomos, lineáris, elágazó vagy ciklusos alkilcsoport, továbbá a cikloolefinek. Ilyen olefinekre példaként megemlíjük a propilént, az 1-butént, az 1-pentént, a 4-metil-1-pentént, az 1-hexént, az 1-oktént, az allil-ciklohexánt, a ciklopentént, a ciklohexént, a norbornént és a 4,6-dimetil-1-heptént. A $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű olefinekből vagy a cikloolefinekből származó egységek rendszerint 1–20 mol% mennyiségben vannak jelen a kopolimerekben.

A kopolimerek tartalmazhatnak poliénekből, első sorban konjugált vagy nem konjugált, lineáris vagy ciklusos diénekből – például 1,4-hexadiénből, izoprénből, 1,3-butadiénből, 1,5-hexadiénből és 1,6-heptadiénből – származó egységeket is.

További érdeklődésre tarthat számot a találmány szerinti katalizátorok felhasználása olyan, elasztomer kopolimerek előállításához, amelyek etilénből és R helyén 1–10 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű alfa-olefinekből épülnek fel, és kisebb mennyiségben adott esetben tartalmaznak poliénekből származó egységeket is.

A találmány szerinti katalizátorok jelenlétében előállítható telített elasztomer kopolimerek 15–85 mol% etilénegységet tartalmaznak. A 100 mol%-hoz szükséges mennyiséget egy vagy több alfa-olefinből és/vagy nem konjugált, ciklopolimerizálódásra képes diolefinből származó egységek teszik ki.

A találmány szerinti katalizátorok jelenlétében előállított, telítetlen elasztomer kopolimerek az etilén és az alfa-olefinek polimerizálódása révén beépült egységeken felül kis mennyiségben telítetlen egységeket is tartalmaznak, amelyek egy vagy több polién kopolimerizálásakor épülnek be. A telítetlen egységek mennyisége 0,1–5 mol%, előnyös esetben 0,2–2 mol% lehet.

A találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával előállított elasztomer kopolimerek jó tulajdonságokkal rendelkeznek: kicsi a hamutartalmuk, és a komonomerek eloszlása végig egyenletes a kopolimerláncban.

Az elasztomer kopolimerek előállításához társmonomerként felhasználható alfa-olefinek közül példaként a propilént, az 1-butént, a 4-metil-1-pentént, az 1-hexént és az 1-oktént említjük meg.

Az elasztomer kopolimerek előállításához felhasznált poliének lehetnek:

- telítetlen egységek beépülését eredményező poliének, mégpedig:

- lineáris, nem konjugált diének, például transz-1,4-hexadién, cisz-1,4-hexadién, 6-metil-1,5-heptadién, 3,7-dimetil-1,6-oktadién és 11,metil-1,10-dodekadién;

- monociklusos diolefinek, például cisz-1,5-ciklooktadién és 5-metil-1,5-ciklooktadién;

- biciklusos diolefinek, például 4,5,8,9-tetrahidroindén és 6- és/vagy 7-metil-4,5,8,9-tetrahidroindén;

- alkenil- vagy alkilidén-norbornének, például 5-etilidén-2-norbornén, 5-izopropilidén-2-norbornén, exo-5-izopropenil-2-norbornén és 5-vinil-2-norbornén; és

- policiklusos diolefinek, például diciklopentadién, triciklo[6.2.1.0^{2,7}]-4,9-undekadién és annak a 4-metil-származéka;

- ciklopolimerizálódásra képes, nem konjugált diolefinek, például 1,5-hexadién, 1,6-heptadién és 2-metil-1,5-hexadién; valamint

- konjugált diének, például butadién, 1,3-pentadién és izoprén.

Van még egy további érdekes alkalmazási lehetősége a találmány szerinti katalizátoroknak: fel lehet őket használni cikloolefin polimerek előállításához is. Jelenlétükben monociklusos és policiklusos olefin monomereket lehet homopolimerizálni vagy – akár lineáris olefin monomerekkel is – kopolimerizálni. A találmány szerinti katalizátorok jelenlétében előállítható cikloolefin polimerekre példaként megemlíjük – a korlátozás szándéka nélkül – az 501 370. számú és a 407 870. számú európai szabadalmi bejelentésekben ismertetett olefineket. Ezeknek a szabadalmi bejelentéseknek a szövegét a találmány ismertetését kiegészítő referenciaanyagnak tekintjük.

A találmány szerinti polimerizálási eljárást cseppfolyós fázisban – adott esetben valamilyen inert szénhid-

rogén oldószer jelenlétében – vagy gázfázisban lehet megvalósítani. A szénhidrogén oldószer aromás – például toluol – vagy alifás, például propán, hexán, heptán, izobután vagy ciklohexán lehet.

A polimerizálási hőmérséklet rendszerint mintegy 0 °C és mintegy 250 °C között van. Abban az esetben, ha HDPE-t vagy LLDPE-t állítunk elő, a polimerizálási hőmérséklet általában 20–150 °C, többnyire 40–90 °C, míg elasztomer kopolimerek előállításakor az említett paraméter általában 0–200 °C, rendszerint 20–100 °C.

A polimerek molekulatömegét egyszerűen lehet változtatni a polimerizálási hőmérséklet megváltoztatásával, a katalizátorkomponensek típusának vagy koncentrációjának megválasztásával vagy molekulatömeg-szabályzó anyagok – például hidrogén – alkalmazásával.

A molekulatömeg-eloszlást úgy lehet változtatni, hogy különböző, ciklopentadienil-csoportot (ka) tartalmazó vegyületekből álló elegyeket alkalmazunk, illetve a polimerizálást több művelettel valósítjuk meg, és az egyes műveletek végrehajtásakor különböző polimerizálási hőmérsékleteket alkalmazunk és/vagy eltérő koncentrációkban használunk fel olyan anyagokat, amelyekkel a molekulatömeget szabályozni lehet.

A polimerizációs hozam függ a katalizátorban levő metallocén komponensek tisztaságától. A találmány szerinti eljárással előállított metallocént ezért – az igénytől függően – felhasználhatjuk abban a formában, ahogy keletkezett, vagy előtte tisztítjuk.

Különösen érdekes eredmények érhetők el abban az esetben, ha a katalizátorkomponenseket a polimerizálás előtt érintkeztetjük egymással. Az érintkeztetési idő általában 1–60 perc, célszerűen 5–20 perc. Az előérintkeztetés során a ciklopentadienil-csoportot (ka) tartalmazó vegyület koncentrációját 10^{-2} mol/l és 10^{-8} mol/l között, míg az alumíniumvegyület és a víz reakciótermékének koncentrációját 10 mol/l és 10^{-3} mol/l között tartjuk. Az előérintkeztetést rendszerint valamilyen szénhidrogén oldószer és – adott esetben – kis mennyiségű monomer jelenlétében valósítjuk meg.

A következő példák a találmány szemléltetésére szolgálnak, és a korlátozás minden szándéka nélkül közöljük őket.

A MINŐSÉGI JELLEMZŐK MEGHATÁROZÁSA

A belső viszkozitást $[\eta]$ tetrahidronaftalinban mértük 135 °C-on.

A folyási mutatószámot (MI) a következő feltételek mellett határoztuk meg:

E-feltételek (I_2 : ASTM D 1238): 190 °C-on, 2,16 kg-os terhelés mellett; és

F-feltételek (I_{21} : ASTM D-1238): 21,6 kg-os terhelés mellett.

A folyási mutatószámok aránya (MFR) az I_{21}/I_2 hányados.

Az LLDPE-kopolimerekben és az elasztomer etilén/propilén kopolimerekben a társmonomer-tartalmat IR-analízissel határoztuk meg.

A pásztázó differenciál-kalorimetriás (DSC) méréseket a Perkin Elmer Co. DSC-7-es készülékével végeztük a következő módon: mintegy 10 mg mennyiségű mintát felmelegítettünk 180 °C-ra 10 °C/min pásztázási

sebesség mellett, a mintát 180 °C-on tartottuk 5 percig, majd lehűtöttük ugyancsak 10 °C/min pásztázási sebesség mellett. A második pásztázást ezután ugyanazokkal a modalitásokkal hajtottuk végre, mint az első. Az első pásztázás során az elasztomer kopolimerekre, valamint a második pásztázás során a többi polimerre kapott eredményeket közöljük.

A xilolban való oldhatóságot 25 °C-on határoztuk meg. Úgy jártunk el, hogy mintegy 2,5 g polimert és 250 ml xilolt bemértünk egy hűtővel és deflegmátorral felszerelt gömblombikba, majd az elegyet nitrogénnyomás alá helyeztük, felmelegítettük 131 °C-ra és mintegy 60 percen át kevertettük. Ezt követően kevertetés közben hagytuk, hogy az elegy lehűljön 25 °C-ra. Ezt követően az egész elegyet leszűrtük, és az oldószert addig párologtattuk a szűrletből, amíg a bepárlási maradék tömege állandó nem lett. Ezután kiszámítottuk a xilolban oldódó rész tömegét.

Az abszolút sűrűséget (d) extrudált kopolimermintá vizsgálatával határoztuk meg. A mintát egy sűrűséggradienst mutató oszlopba merítettük az ASTM D-1505. számú módszer szerint.

A katalizátorok komponenseit a következőkben ismertetett módszerek alkalmazásával állítottuk elő.

25 CIKLOPENTADIENIL-CSOPORTO(KA)T TARTALMAZÓ VEGYÜLETEK

Racém etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid (r-EBIZrCl₂) előállítása

Ezt a vegyületet úgy állítottuk elő, hogy végrehajtottuk az 575 875. számú európai szabadalmi bejelentésben az etilén-bisz-(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-diklorid szintézisére ismertetett eljárást a) és b) műveletét.

Racém etilén-bisz(4,7-dimetil-1-indenil)-cirkónium-diklorid (r-EBDMIZrCl₂) előállítása

Ezt a vegyületet az 575 875. számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással állítottuk elő.

bisz(2-Metil-indenil)-cirkónium-diklorid [(2Me-Ind)₂ZrCl₂]

a) 2-Metil-2-indanol szintézise

400 ml vízmentes dietil-éterben feloldottunk 36 g mennyiségű, a felhasználás előtt ledesztillált 2-indanont. Az így kapott oldatot lassan hozzáadtuk 100 ml 3 M hexános metil-magnézium-bromid-oldat és 200 ml dietil-éter 0 °C-on tartott elegyéhez.

A keletkezett elegyet a környezet hőmérsékletén kevertettük. Három óra elteltével a reakciót 350 g jég és 30 g ammónium-kloridot, valamint 500 ml vizet tartalmazó oldat beadagolásával befagyasztottuk. A szerves fázist elkülönítettük, először 500 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, majd 500 ml vízzel mostuk, nátrium-szulfáttal szárítottuk és vákuumban bepároltuk.

Ilyen módon 37,8 g mennyiségű, világossárga szilárd anyagot kaptunk, amelyet NMR-vizsgálattal és GC-MS-analízissel 2-metil-2-indanolként azonosítottunk.

b) 2-Metil-indén szintézise

100 ml toluolban feloldottunk 1 g p-toluolszulfonsavat, valamint 25 g-ot az a) pont szerint előállított termékéből. A kapott oldatot 2 óra hosszat forraltuk visszafolytatás alkalmazásával. Két óra elteltével a GC-analí-

zis eredménye szerint a kiindulási anyag 96%-a átalakult 2-metil-indéné. Az oldatot vákuumban bepároltuk, majd kis mennyiségű 4-(t-butil)-pirokatechin és két csepp nátrium-hidroxid jelenlétében ledestilláltuk.

Ilyen módon 16,7 g 2-metil-indént állítottunk elő, amelynek a forráspontja 266 Pa nyomáson 58–60 °C.

c) *bisz(2-Metil-indenil)-cirkónium-diklorid szintézise*

4,4 ml 2,5 M hexános n-butil-lítium-oldatot 0 °C-on hozzáadtunk egy olyan oldathoz, amely 30 ml tetrahidrofuranban feloldva 1,42 g-ot tartalmazott a b) pont szerint előállított 2-metil-indénből. Az n-butil-lítium-oldat beadagolása után kapott oldatot hagytuk lehűlni a környezet hőmérsékletére, majd 4 órán át kevertettük. Az illékony komponenseket vákuumban eltávolítottuk, és a bepárlási maradékként kapott szilárd anyagot pentánnal mostuk.

A szilárd anyaghoz por formájában hozzáadtunk 1,27 g cirkónium-tetrakloridot, és az így keletkezett keveréket pentánban szuszpendáltuk. A szuszpenzióhoz hozzáadtunk 1 ml tetrahidrofuránt a reakció lejártszódásának elősegítése céljából. A szuszpenziót ezután egy éjszakán át folyamatosan kevertettük, majd a szilárd anyagokat kiszűréssel elválasztottuk és pentánnal mostuk.

Az így kapott terméket feloldottuk diklór-metánban, az oldatot szűrtük, majd szárazra pároltuk. Ilyen módon 1,51 g mennyiségű, sárga színű port kaptunk, amelyet NMR-spektruma alapján *bisz(2-metil-indenil)-cirkónium-diklorid*ként azonosítottunk.

bisz(2-Metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-diklorid [(2MeH₄Ind)₂] előállítása

Egy 50 ml-es kémcsőbe bemértünk 0,768 g (2Me-Ind)₂ZrCl₂-ot és 45 ml diklór-metánt. A kapott elegyet 5 percig kevertettük a környezet hőmérsékletén, majd a keletkezett sárga színű szuszpenzióhoz hozzáadtunk 25 mg platinda-dioxidot. Az így kapott szuszpenziót átöltöttük egy 100 ml-es autoklávba. A nitrogénatmoszférát hidrogénatmoszférával helyettesítettük, és a nyomást 5 × 10⁵ Pa-ra növeltük. A berendezésben levő elegyet ezután 4 órán át kevertettük a környezet hőmérsékletén. A reakció befejeződése után szűréssel eltávolítottuk a katalizátort. A szűrletet ezt követően bepároltuk az oldószer teljes mennyiségének eltávolításáig. Így 0,603 g mennyiségű, fehér színű, szilárd anyagot kaptunk, amelyet az NMR-analízis alapján mint (2MeH₄Ind)₂ZrCl₂-ot azonosítottunk.

Racém etilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidroindenil)-cirkónium-diklorid (r-EBTHIZrCl₂) előállítása

Ezt a vegyületet az 575 875. számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással állítottuk elő.

Racém dimetil-szilándiil-bisz(2-metil-1-indenil)-cirkónium-diklorid [r-Me₂Si(2Me-Ind)₂ZrCl₂] előállítása

Ez a vegyület a Boulder Co. kereskedelmi forgalomban levő terméke, amelyet beszerzése után forrásban levő diklór-metánnal extrahálva tisztítottunk. A diklór-metános oldatból a tisztított terméket 0 °C-on kristályosítottuk ki. Az ¹H-NMR-vizsgálat eredményei szerint az így kapott termék izomertisztasága meghaladta a 95%-ot. A kloroformban végrehajtott vizsgálat

során a 2,25 ppm-nél jelentkező csúcs alatti területet (rac) összehasonlítottuk a 2,45 ppm-nél talált csúcs alatti területtel (mezo).

SZERVES ALUMÍNÍUMVEGYÜLETEK

ELŐÁLLÍTÁSA

trisz(2,4,4-Trimetil-pentil)-aluminium (TIOA)

előállítása

Ezt a vegyületet a szakirodalomban ismertetett eljárással állítottuk elő [Liebigs Ann. Chem., 629. 14–19; a Ziegler és munkatársai által írott cikk címe: Aluminiumtrialkyl- und Dialkyl-aluminumhydride aus Aluminiumisobutyl-Verbindungen (Trialkil-alumínium-vegyületek és dialkil-alumínium-hidridek előállítása izobutil-alumínium-vegyületekből)].

Di(2,4,4-trimetil-pentil)-aluminium-hidrid

(DIOAH) előállítása

Ezt a vegyületet a szakirodalomban [Ziegler és munkatársai: Aluminiumtrialkyl- und Dialkyl-aluminumhydride aus Aluminiumisobutyl-Verbindungen (Trialkil-alumínium-vegyületek és dialkil-alumínium-hidridek előállítása izobutil-alumínium-vegyületekből), Liebigs Ann. Chem., 629. 14–19] ismertetett eljárással állítottuk elő.

Tetraizobutil-alumoxán (TIBAO) előállítása

A WITCO cég kereskedelmi forgalomban levő termékét használtuk fel.

Triizobutil-alumínium (TIBAL) előállítása

A WITCO cég kereskedelmi forgalomban levő termékét használtuk fel.

Diizobutil-alumínium-hidrid (DIBAH) előállítása

A FLUKA cég kereskedelmi forgalomban levő termékét használtuk fel.

Tri(n-oktil)-alumínium (TNOA) előállítása

A MERCK cég kereskedelmi forgalomban levő termékét használtuk fel.

2-Fenil-propil-csoport bevitelével módosított

DIBAH (M¹-DIBAH) előállítása

100 ml toluolt és 104,3 g 2-fenil-1-propént bemértünk egy keverővel felszerelt üvegreaktorba, amelyben nitrogénatmoszférát tartottunk fenn. Az így kapott oldatot 20 °C-on kevertettük, majd 30 perc alatt beadagoltunk 28,4 g diizobutil-alumínium-hidridet, miközben gázfejlődést lehetett észlelni. Ezután a hőmérsékletet 117 °C-ra emeltük, és ezen az értéken tartottuk 15 órán át, amelynek elteltével a gázfejlődés megszűnt. A kapott terméket az alacsony forráspontú frakciók ledestillálásával tisztítottuk. Így 153 °C-on 0,4 Pa nyomáson desztillációs maradékként 49 g terméket kaptunk, amelyben mérésünk szerint 10,3 m% volt az alumínium mennyisége.

2-Fenil-propil-csoport bevitelével módosított

DIBAH (M²-DIBAH) előállítása

104,3 g 2-fenil-1-propént bemértünk egy keverővel felszerelt üvegreaktorba, amelyben nitrogénatmoszférát tartottunk fenn. A bemért anyagot 20 °C-on kevertettük, miközben 30 perc alatt beadagoltunk 15,7 g diizobutil-alumínium-hidridet. Gázfejlődést észleltünk. Ezután a hőmérsékletet 120 °C-ra növeltük és ezen az értéken tartottuk 15 órán keresztül, majd 140 °C-on további két órán át, amikor is a gázfejlődés megszűnt.

A keletkezett terméket az alacsony forráspontú frakciók ledesztillálásával tisztítottuk. Így desztillációs maradék-ként 152 °C-on, 0,4 Pa nyomáson 29,5 g mennyiségű anyagot kaptunk, amelynek alumíniumtartalma mérésünk szerint 8,4 m%.

1-Butén-oligomerekkel módosított DIBAH

(M³-DIBAH) előállítás

a) 1-Butén-oligomerek szintézise

Egy 2,5 literes, keverővel, manométerrel, hőmérsékletmérő műszerrel, katalizátor beadagolására alkalmas szerkezettel, a monomerek betáplálására szolgáló csővezetékekkel és termosztáttal ellátott, acélból készült autoklávot 70 °C-on buténnel végrehajtott átmossással tisztítottunk, majd a kitisztított autoklávba bevettünk a környezet hőmérsékletén 1710 g 1-butént, ezután a hőmérsékletet 70 °C-ra emeltük. A katalizátort úgy készítettük el, hogy 10 mg bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot (Cp₂ZrCl₂) feloldottunk 6,6 ml mennyiségű 30 m%-os toluolos metil-alumoxán-oldatban, amelyben 1,98 g volt a WITCO cégtől beszerzett metil-alumoxán (MAO) mennyisége (al/Zr = 1000). Az oldatot nitrogén-túlnomással befecskendeztük az autoklávba, majd két órán keresztül állandó értéken tartottuk a hőmérsékletet. A reakciót ezután leállítottuk 0,6 l normálynomású és normálhőmérsékletű (STP) szén-monoxid betáplálásával. Ezt követően az autoklávot lehűtöttük 30 °C-ra, és a maradék monomert a reakcióelegyből „kigázósítottuk”. Az összegyűjtött, 524 g mennyiségű folyadék gázkromatográfiás vizsgálat alapján megállapított összetétele a következő volt:

– C8-izomerek:	18,8 mol%
– C12-izomerek:	16,9 mol%
– C16-izomerek:	12,9 mol%
– C20-izomerek:	11,4 mol%
– C24-izomerek:	9,0 mol%
– C28-izomerek:	7,5 mol%
– C32-izomerek:	6,1 mol%
– C36-izomerek:	5,4 mol%
– C40-izomerek:	4,1 mol%
– C44-izomerek:	3,2 mol%
– C48-izomerek:	2,7 mol%
– C52-izomerek:	2,0 mol%

Az átlagos oligomerizálódási fokot (n_{av}) az ¹H-NMR spektrum adataiból számítottuk ki a következő képlet alkalmazásával:

$$n_{av} = (I_1 + I_2) / 4 I_2, \text{ ahol}$$

- I₁ a görbe alatti területnek az alifás tartományra – vagyis a 0,5–2,3 ppm-es szakaszra – eső része; és
- I₂ a görbe alatti területnek az olefin tartományra – vagyis a 4,6–4,8 ppm-es szakaszra – eső része.

A képletből 5,2-es átlagos oligomerizálódási fokot számítottunk ki.

b) Az alumíniumvegyület szintézise

Az a) pont szerint előállított oligomerelegyből 80 ml-t bemértünk egy üvegreaktorba, amelyben a hőmérsékletet egy termosztáttal 19 °C-on tartottuk. A reaktorba ezután 15 perc alatt beadagoltunk 6,0 ml (0,033 mol) diizobutil-alumínium-hidridet (DIBAH). A hőmérsékletet lassú ütemben – 1 óra alatt – 128 °C-ra emeltük és 30 percen át

ezen az értéken tartottuk. A hőmérsékletet ezt követően 153 °C-ra emeltük és 12 órán át ezen az értéken tartottuk. Ilyen módon 78 ml mennyiségű, áttetsző és viszkozus folyadékot kaptunk, amelynek alumíniumtartalma az elementáranalízis szerint 10,3 g/l.

1-Butén-oligomerekkel módosított DIBAH

(M⁴-DIBAH) előállítás

a) 1-Butén-oligomerek szintézise

Az M³-DIBAH előállítására az a) pontban ismertetett eljárást alkalmaztuk, de a reakció megkezdődésétől számított 2 óra elteltével ismét befecskendeztünk a korábban már használt katalizátoroldatból, és még további 90 percet biztosítottunk a reakció lejártszódásához. Az összegyűjtött, 700 g mennyiségű folyadék gázkromatográfiás vizsgálat alapján megállapított összetétele a következő volt:

– C8-izomerek:	29,3 mol%
– C12-izomerek:	23,7 mol%
– C16-izomerek:	14,8 mol%
– C20-izomerek:	11,1 mol%
– C24-izomerek:	7,0 mol%
– C28-izomerek:	4,6 mol%
– C32-izomerek:	3,2 mol%
– C36-izomerek:	2,1 mol%
– C40-izomerek:	1,5 mol%
– C44-izomerek:	1,0 mol%
– C48-izomerek:	0,9 mol%
– C52-izomerek:	0,8 mol%

Az ¹H-NMR-spektrumból kiszámított átlagos oligomerizálódási fok (n_{av}) 4,0 volt.

A nyersterméket elválasztottuk a reakcióba nem lépett 1-buténtől és desztilláltuk. A 10⁵ Pa nyomáson 118 °C-on átdesztilláló frakcióból 132 g-ot gyűjtöttünk össze. Ennek a frakciónak az összetétele a gázkromatográfiás analízis szerint a következő volt:

– toluol:	12,6 mol%
– 2-etil-1-hexén:	78,6 mol% (ezt az eredményt megerősítette az ¹ H-NMR-spektrum is)
– a többi C8-izomer:	8,2 mol%
– C12-izomerek:	0,5 mol%.

A dimerektől mentes, 350 g mennyiségű desztillációs maradék ¹H-NMR-vizsgálattal megállapított átlagos oligomerizálódási foka (n_{av}) 5,2 volt.

b) Az alumíniumvegyület szintézise

Az oligomerelegy a) pont szerinti desztillációs maradékából 80 ml-t bemértünk egy termosztáttal 25 °C-ra beállított hőmérsékletű üvegreaktorba, amelybe ezután 15 perc alatt beadagoltunk 6,0 ml (0,033 mol) diizobutil-alumínium-hidridet (DIBAH). A hőmérsékletet ezután 157 °C-ra emeltük és ezen az értéken tartottuk 7 órán keresztül. Ilyen módon 82 ml mennyiségű tiszta folyadékot kaptunk, amelyben az alumínium elementáranalízissel meghatározott mennyisége 10,2 g/l volt.

POLIMERIZÁCIÓS MŰVELETEK

1. példa

HDPE előállítása

Egy acélból készült, mágneses keverővel, manométerrel, hőmérsékletjelző műszerrel, katalizátoradagoló

szerkezettel, a monomerek betáplálására szolgáló csővezetékekkel, valamint termosztálóköppennyel felszerelt, 2,3 literes autoklávot 70 °C-on átöblítettünk etilénnel.

Az autoklávba ezután a környezet hőmérsékletén beadagoltunk 3 mmol vizet, majd 1,087 l hexánt. A hőmérsékletet 80 °C-ra emeltük, majd az autoklávot $9,6 \times 10^5$ Pa-os etilénnyomás alá helyeztük. Az autoklávot – amelyben az össznyomás 10^6 Pa volt – ezután 75 °C-ra hűtöttük.

Ezt követően elkészítettük a katalizátorszuszpenziót az 1. táblázatban megadott mennyiségű TIOA-ból és r-EBIZrCl₂-ből, valamint 5 ml toluolból. A szuszpenziót ezután etilén-túlnyomás segítségével bejuttattuk az autoklávba.

A hőmérsékletet megint 80 °C-ra emeltük, és az össznyomást állandó értéken tartottuk etilén folyamatos betáplálásával. A polimerizálást 60 perc elteltével megszakítottuk, mégpedig olyan módon, hogy a reakcióelegyet 30 °C-ra hűtöttük, és bevezettünk 0,6 l (STP) szén-monoxidot. A polimerszuszpensiót szűrtük, és a kiszűrt polimert egy szárítószekrényben 60 °C-on vákuumban megszáritottuk.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

2–3. példák

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk, de TIOA helyett DIOAH-et használtunk fel, és a metallocént, az alumíniumvegyületet, valamint a vizet az 1. táblázatban megadott mennyiségben adagoltuk be a reaktorba.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

4. (összehasonlító) példa

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: nem adagoltunk vizet az autoklávba, TIBAO-t használtunk fel TIOA helyett, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban szerepeltetett mennyiségeket használtuk fel. A TIBAO-nak csak az 50%-át vezettük be az autoklávba, a maradék 50%-ot a katalizátorszuszpenzió elkészítéséhez használtuk fel.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

5. (összehasonlító) példa

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIBAL-t használtunk fel TIOA helyett, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

6. (összehasonlító) példa

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: DIBAH-t használtunk fel TIOA helyett, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

7. (összehasonlító) példa

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett TNOA-t használtunk fel, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

8. példa

HDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M¹-DIBAH-t használtunk fel, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

9–11. példák

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M²-DIBAH-t használtunk fel, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatók.

12. példa

LLDPE előállítása

Egy acélból készült, mágneses keverővel, manométerrel, hőmérsékletjelző műszerrel, katalizátoradagoló szerkezettel, a monomerek betáplálására szolgáló csővezetékekkel, valamint termosztálóköppennyel felszerelt, 2,5 l térfogatú autoklávot 70 °C-on átöblítettünk propánnal.

Az autoklávba a környezet hőmérsékletén betápláltunk 2,1 mmol vizet, 1260 ml propánt, 378 ml 1-butént, valamint $17,1 \times 10^5$ Pa nyomásnak megfelelő mennyiségű etilént és $0,7 \times 10^5$ Pa nyomásnak megfelelő mennyiségű hidrogént, majd a hőmérsékletet 45 °C-ra növeltük.

Elkészítettük a katalizátorszuszpenziót: 5 ml toluolban szuszpendáltuk a 2. táblázatban feltüntetett mennyiségű TIOA-t és r-EBDMIZrCl₂-ot. Az egymás-

sal reakcióba lépő anyagokat 5 percig érintkeztettük, majd a szuszpenziót etilén-túlnyomással bevezettük a reaktorba.

A hőmérsékletet 50 °C-ra növeltük és a polimerizálás közben ezen az értéken tartottuk. Az össznyomást is állandó értéken tartottuk, mégpedig olyan módon, hogy folyamatosan betápláltuk a reaktorba etilén és 1-butén 18:1 mólarányú elegyét. Ezután a polimerizálást leállítottuk olyan módon, hogy a reakcióelegyet gyorsan lehűtöttük 30 °C-ra, majd betápláltunk 0,6 l (STP) szén-monoxidot. A reaktort ezután lassan gázmentesítettük, és a keletkezett polimert 60 °C-on vákuumban megszáritottuk.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 2. táblázatban találhatók.

13. (összehasonlító) példa

LLDPE előállítása

Az 1. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett TIBAL-t használtunk fel, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből a 2. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 2. táblázatban találhatók.

14–15. példák

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

Egy 1,36 literes, keverővel, manométerrel, hőmérsékletjelző műszerrel, katalizátoradagoló szerkezettel, a monomerek betáplálására szolgáló csővezetékkel, valamint termosztálóköppennyel felszerelt autoklávot 80 °C-on átöblítettünk etilénnel, majd a környezet hőmérsékletén betápláltunk annyi hexánt, propilént és etilént, hogy az ezekből a komponensekből létrejött cseppfolyós fázis 15,5 m% hexánt, 69,1 m% propilént és 15,39 m% etilént tartalmazott. Az autoklávban levő elegy hőmérsékletét ezután beállítottuk a polimerizálási hőmérsékletnél 5 °C-kal kisebb értékre.

Ezután elkészítettük a katalizátorszuszpenziót. Úgy jártunk el, hogy szénhidrogén oldószerezrel készített (2MeH₄Ind)₂ZrCl₂-szuszpenzióhoz – amely 1 mg metallocénre vonatkoztatva mintegy 2 ml oldószert tartalmazott – vizet és alumíniumvegyületet adagoltunk a 3. táblázatban feltüntetett mennyiségben. A keletkezett szuszpenziót 5 percig folyamatosan kevertettük 20 °C-on, majd etilénnyomás alatt befecskendeztük az autoklávba.

Az autoklávot ezután gyors ütemben felmelegítettük a kívánt hőmérsékletre, amelyet a polimerizálás teljes időtartama alatt állandó értéken tartottunk. Az így előállított polimert elkülönítettük a reakcióba nem lépett monomerek eltávolításával, majd vákuumban megszáritottuk.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

16. (összehasonlító) példa

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

A 14–15. példákban ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: vizet nem adagoltunk be az

autoklávba, és alumíniumvegyületként TIBAO-t használtunk fel.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

17–18. példák

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

Egy 4,25 literes, keverővel, manométerrel, hőmérsékletjelző műszerrel, katalizátoradagoló szerkezettel, a monomerek betáplálására szolgáló csövekkel, valamint termosztálóköppennyel felszerelt autoklávot 80 °C-on átöblítettünk etilénnel, majd a környezet hőmérsékletén betápláltunk annyi hexánt, propilént és etilént, hogy az ezekből a komponensekből létrejött cseppfolyós fázis 30 m% hexánt, 62 m% propilént és 7,8 m% etilént tartalmazott. Az autoklávban levő elegy hőmérsékletét ezután beállítottuk a polimerizálási hőmérsékletnél 5 °C-kal kisebb értékre.

Ezután elkészítettük a katalizátoroldatot. Úgy jártunk el, hogy a szénhidrogén oldószerezrel elkészített r-EBTHiZrCl₂-szuszpenzióhoz – amely 1 mg metallocénre vonatkoztatva mintegy 2 ml oldószert tartalmazott – hozzáadtuk a vizet és az alumíniumvegyületet a 3. táblázatban feltüntetett mennyiségben. A keletkezett elegyet 5 percig folyamatosan kevertettük 20 °C-on, majd az etilént és propilént tartalmazó elegy nyomása alatt befecskendeztük az autoklávba.

Az autoklávot ezután gyorsan felmelegítettük 50 °C-ra, és a hőmérsékletet ezen az értéken tartottuk a polimerizálás teljes időtartama alatt. Az így előállított polimert elkülönítettük a reakcióba nem lépett monomerek eltávolításával, majd vákuumban megszáritottuk.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

19. (összehasonlító) példa

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

A 17–18. példákban ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: vizet nem adagoltunk be az autoklávba, és alumíniumvegyületként TIBAO-t használtunk fel.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

20. (összehasonlító) példa

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

A 17–18. példákban ismertetett eljárást alkalmaztuk, de alumíniumvegyületként DIBAH-t használtunk fel.

A polimerizálási paraméterek, valamint az előállított polimerre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

21–22. példák

Elastomer C₂/C₃-kopolimerek előállítása

A 14–15. példákban ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: a cseppfolyós fázis 15,5 m% hexánt, 63,2 m% propilént és 21,3 m% etilént tartalma-

zott, és $(2\text{MeH}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ helyett $(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ -ot használtunk fel.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerekre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók.

23. (összehasonlító) példa

Elastomer C_2/C_3 -kopolimerek előállítása

A 21–22. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: vizet nem adagoltunk be az autoklávba és alumíniumvegyületként TIBAO-t használtunk fel. Polimerkeletkezést nem észleltünk.

A polimerizálási paraméterek a 3. táblázatban találhatók.

24. példa

Propilén polimerizálása

Egy 1 literes, termosztálóköpennyel, csavarlapátos keverővel és a polimerizálási hőmérséklet szabályozására szolgáló termosztáthoz csatlakoztatott villamos ellenállásfűtéssel felszerelt autoklávot átöblítettünk hexános TIBAL-oldattal, majd kiszáritottunk forró nitrogén-árammal. Az autoklávba ezután beadagoltunk $34,6\ \mu\text{l}$ desztillált vizet, majd bevezettünk $400\ \text{ml}$ propilént, miközben a belső hőmérsékletet $68\ ^\circ\text{C}$ -on tartottuk.

$3,2\ \text{mg}$ rac-EBIZrCl_2 -ot feloldottunk $3,2\ \text{ml}$ toluolban, majd a keletkezett oldatot hozzáadtuk $3,84\ \text{ml}$ $1\ \text{M}$ hexános TIOA-oldathoz. Az így kapott oldatot $10\ \text{percig}$ a környezet hőmérsékletén tartottuk, majd nitrogén-túlnomással betápláltuk a reaktorba. A hőmérsékletet $70\ ^\circ\text{C}$ -ra emeltük és állandóan ezen az értéken tartottuk a polimerizálás teljes időtartama ($1\ \text{óra}$) alatt, miközben az elegyet $400\ \text{min}^{-1}$ fordulatszámmal folyamatosan kevertettük. A polimerizálás befejezésekor $5\ \text{ml}$ metanol befecskendezésével deaktiváltuk a katalizátort, és a reakcióba nem lépett monomert kigázósítottuk. Az így előállított izotaktikus polipropilén T_m olvadáspontja (a második megolvasztáskor jelentkező csúcs legmagasabb pontjához tartozó hőmérsékleti érték) $134,7\ ^\circ\text{C}$ volt.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

25. példa

Propilén polimerizálása

A 24. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M^1 -DIBAH-t használtunk fel, és a metallocénből, az alumíniumvegyületből és a vízből a 4. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

26–28. példák

Propilén polimerizálása

A 24. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M^3 -DIBAH-t használtunk fel, és a metallocénből, az alumíniumvegyületből és a vízből a 4. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

29. példa

Propilén polimerizálása

A 24. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M^4 -DIBAH-t használtunk fel, és a metallocénből, az alumíniumvegyületből és a vízből a 4. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

30. (összehasonlító) példa

Etilén polimerizálása

A 24. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: vizet nem adagoltunk be az autoklávba, TIOA helyett TIBAO-t használtunk fel, és a metallocénből, valamint az alumíniumvegyületből a 4. táblázatban feltüntetett mennyiségeket alkalmaztuk.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

31–32. példák

Propilén polimerizálása

A 24. példában ismertetett eljárást alkalmaztuk a következő eltérésekkel: TIOA helyett M^1 -DIBAH-t vagy M^2 -DIBAH-t (a 4. táblázatban megadottak szerint), r-EBIZrCl_2 helyett pedig $\text{r-Me}_2\text{Si}(2\text{Me-Ind})\text{ZrCl}_2$ -ot használtunk fel, és a metallocénből, az alumíniumvegyületből és a vízből a 4. táblázatban feltüntetett mennyiségeket adagoltuk be.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

33. (összehasonlító) példa

A 31–32. példákban ismertetett eljárást alkalmaztuk, de vizet nem adagoltunk be az autoklávba, és alumíniumvegyületként $8,4\ \text{mmol}$ TIBAO-t használtunk fel.

A polimerizálási paraméterek és az előállított polimerre vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

1. táblázat

Példa	Metalloccen		Kokatalizátor					Hozam	Aktivitás	[η]	Folyási index		
	Típus	mol 10 ⁻⁴	Típus	mmol	Al/H ₂ O mol	Al/Zr mol	g	Kg/ gZr·h	dl/g	g g/10'	F g/10'	F/E	
1	r-EBIZrCl ₂	1.2	TIOA	6	2	5000	64	587	1.56	1.34	36.6	27.3	
2	"	1.2	DIOAH	6	2	5000	58	532	1.57	1.62	37.3	23	
3	"	2.4	DIOAH	12	2	5000	124*	1138	1.59	0.89	31.4	35.3	
4 (komp.)	"	2.4	TIBAO	12	-	5000	27	123	2.08	0.39	10.9	27.8	
5 (komp.)	"	2.4	TIBAL	12	2	5000	48	220	1.80	0.45	13.8	30.7	
6 (komp.)	"	1.2	DIBAH	6	2	5000	11	101	1.34	2.7	66.9	24.8	
7 (komp.)	"	2.4	TNOA	12	2	5000	10	46	1.04	2.28	85.2	37.4	
8	"	2.4	M ¹ -DIBAH	7.2	2	3000	84	385	1.54	2.55	64.4	25.2	
9	"	2.4	M ² -DIBAH	7.2	2	3000	73	670	1.62	0.71	26.6	37.5	
10	"	1.2	M ² -DIBAH	3.6	2	3000	41	376	1.70	0.53	20.3	38.3	
11	"	1.2	M ² -DIBAH	6.0	2	5000	35	321	1.59	3.88	84.1	21.7	

* 30 perc

2. táblázat

Példa	Metalloen		Kokatalizátor				Hozam	Aktivitás	[η]	MIE	F/E	C4	d	XS	DSC	
	Típus	mg	Típus	mmol	Al/H ₂ O mol	Al/Zr mol									T _m °C	ΔH J/g
12	r-EEDMIZrCl ₂	0.5	TIOA	4.2	2	4000	282	1.956	1.29	1.3	39.5	10.5	0.9156	0.5	108	86
13 (komp.)	-	1	TIBAL	4.2	2	2000	68	177	1.26	1.3	22	8	0.9206	0.9	114	124

3. táblázat

Példa	Metalloen		Kokatalizátor				T	t	Hozam	Aktivitás	[η]	C ₁
	Típus	mg	Típus	mmol	Al/H ₂ O mol	Al/Zr mol						
14	(2MeH ₂ Ind) ₂ ZrCl ₂	1	TIOA	4.67	2	2000	22	120	162	760	7.96	45.1
15	"	1	DIOAH	4.67	2	2000	25	120	230	1080	7.14	52.2
16 (komp.)	"	1	TIBAO	4.67	-	2000	20	120	53	250	11.9	56.2
17	r-EETHIZrCl ₂	0.8	TIOA	3.75	2	2000	50	50	262	1530	4.94	57
18	"	0.8	DIOAH	3.75	2	2000	50	54	418	2445	3.94	52.5
19 (komp.)	"	0.8	TIBAO	3.75	-	2000	50	53	149	870	4.7	59.2
20 (komp.)	"	0.8	DIBAH	3.75	2	2000	50	120	114	665	3.76	57.9
21	(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	1	TIOA	4.7	2	2000	25	120	84	390	4.94	63.2
22	"	1	DIOAH	4.7	2	2000	25	120	130	600	n.d.	n.d.
23 (komp.)	"	1	TIBAO	4.7	-	2000	25	120	0	-	-	-

n.d. = nem határoztuk meg

4. táblázat

Példa	Metallocen		Kokatalizátor				T	Hozam	Aktivitás	[η]
	Típus	mg	Típus	mmol	Al/H ₂ O mol	Al/Zr mol				
24	r-EBIZrCl ₂	3.2	TIOA	3.84	2	500	70	70	100	0.31
25	"	0.53	M ¹ -DIBAH	3.8	2	3000	50	6.2	53.7	0.44
26	"	0.50	M ¹ -DIBAH	3.8	2	3000	50	14.2	122.9	0.37
27	"	3.2	M ¹ -DIBAH	3.8	2	500	50	69.7	99.9	0.36
28	"	3.2	M ¹ -DIBAH	3.8	2	500	70	57.1	81.9	0.33
29	"	0.50	M ¹ -DIBAH	3.8	2	3000	50	7.0	60.6	0.54
30 (Komp)	"	0.53	TIBAO	3.8	-	3000	50	0.8	6.9	n.d.
31	r-Me ₂ Sl(2Me-Ind)ZrCl ₂	1.0	M ¹ -DIBAH	8.4	2	4000	60	156	814	2.04
32	"	1.0	M ² -DIBAH	8.4	2	4000	60	75	391	1.65
33 (Komp)	"	1.0	TIBAO	8.4	-	4000	60	0	-	-

n.d. = nem határoztuk meg

Az 1–4. táblázatok adataiból világosan kitűnik, hogy a találmány szerint alkalmazott különleges alumíniumvegyületek váratlan módon képesek aktiválni azokat a katalizátorokat, amelyeknek az A) komponensét különleges metallocén vegyületek alkotják, amelyek egyébként – vagyis amennyiben a találmány szerintiétől eltérő alumíniumvegyületekkel együtt alkalmazzuk őket – szinte semmilyen aktivitást nem mutatnak. Ez a találmány abszolút meglepő jellegzetessége, amely legmarkánsabban elasztomer etilén-kopolimerek, valamint polipropilén előállításakor mutatkozik meg.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Katalizátorok olefinek polimerizálásához, amelyek az alábbi A) és B) komponensek és víz érintkezésekor keletkező termékekből állnak, ahol az A) komponens ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek

A) ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek

$(C_5R^1_{x-m}H_{5-x})R^2_m(C_5R^1_{y-m}H_{5-y})_nMQ_{3-n}$ (I)
általános képletében

- M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;
- $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése azonos vagy eltérő módon helyettesített ciklopentadienil-csoport, amelyben
- az R^1 és R^1' szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–20 szénatomos alkilcsoport, 2–20 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos alkil-aril-csoport vagy legfeljebb 20 szénatomos aril-alkil-csoport, azzal a feltétellel, hogy a felsorolt csoportok adott esetben tartalmaznak szilíciumatomokat, germániumatomokat vagy $-Si(CH_3)_3$ csoportokat is, illetve ugyanazon a ciklopentadienil-csoporton levő két vagy négy R^1 szubsztituens képez egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt;
- R^2 – a két ciklopentadienil-csoportot hídként összekötő szubsztituens – jelentése

$-CR^3_2, -C_2R^3_4, \text{Si}R^3_2, \text{Si}_2R^3_4, \text{Ge}R^3_2, \text{Ge}_2R^3_4,$

$R^3_2\text{Si}CR^3_2, \text{NR}^1$ vagy PR^1 általános képletű

csoport, amelyekben

- az R^3 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – R^1 vagy hidrogénatom; illetve két vagy négy R^3 szubsztituens képez egy vagy két 3–6 szénatomos gyűrűt is;
- a Q szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – halogénatom, hidrogénatom, $-R^1$, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1_2$ vagy $-PR^1_2$;
- m jelentése 0 vagy 1;
- n jelentése 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $n = 1$, ha $m = 1$;
- x jelentése egész szám $m+1$ és 5 között, a határértékeket is beleértve; és

– y jelentése egész szám m és 5 között, a határértékeket is beleértve,

azzal jellemezve, hogy a B) komponens egy szerves alumíniumvegyület, amelynek

5 $Al(-CH_2-CR^4R^5R^6)_wR^7_yH_z$ (II)

általános képletében

- az azonos vagy eltérő $(CH_2-CR^4R^5R^6)$ általános képletű csoportokban levő
- R^4 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- R^5 jelentése 3–20 szénatomos, elágazó szénláncú alkilcsoport, 3–20 szénatomos, elágazó szénláncú alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos aralkilcsoport vagy legfeljebb 20 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy R^4 és R^5 adott esetben összekapcsolódva egy 4–6 szénatomos gyűrűt képezhet; és
- R^6 jelentése hidrogénatom, 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- az R^7 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos aril-alkil-csoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a megjegyzéssel, hogy ezek a csoportok adott esetben tartalmaznak szilíciumatomokat vagy germániumatomokat is;
- w jelentése 1, 2 vagy 3;
- z jelentése 0 vagy 1; és
- $y = 3-w-z$; és $y \geq 0$,

ahol a szerves alumíniumvegyületben levő alumíniumnak és a ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület M fémének az atomaránya (50:1) – (10 000:1), és a szerves alumíniumvegyület és a víz molaránya 1:1 és 100:1 között van.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátorok, amelyekben a szerves alumíniumvegyület és a víz molaránya 2:1.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti katalizátorok, amelyekben olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület van, amelynek (I) általános képletében M jelentése cirkóniumatom.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok, amelyek olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyületet foglalnak magukban, amelynek (I) általános képletében

- m jelentése 0;
- a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ általános képletű csoportok pentametil-ciklopentadienil-csoportok, indenilcsoportok vagy 4,5,6,7-tetrahidroindenilcsoportok; és
- a Q szubsztituensek klóratomok vagy metilcsoportok.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok, amelyek olyan, ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyületet foglalnak magukban, amelynek (I) általános képletében

- m jelentése 1;

- a $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és a $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ általános képletű csoportok tetrametil-ciklopentadienil-csoportok, indenilcsoportok, 4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 2-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok, 2,4,7-trimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil-csoportok vagy fluorenilcsoportok;
- R^2 jelentése $(CH_3)_2Si$ vagy C_2H_4 csoport; és
- a Q szubsztituensek klóratomok vagy metilcsoportok.
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok, amelyek olyan, szerves alumíniumvegyületet foglalnak magukban, amelynek (II) általános képletében
- R^4 jelentése metilcsoport vagy etilcsoport;
- R^5 jelentése 3–30 szénatomos, előnyös esetben 4–10 szénatomos, elágazó szénláncú alkil- vagy alkenilcsoport, legfeljebb 30 szénatomos, előnyös esetben legfeljebb 10 szénatomos, elágazó szénláncú alkil-aril-csoport vagy
- adott esetben helyettesített – fenilcsoport;
- R^6 jelentése hidrogénatom; és
- R^7 jelentése 1–5 szénatomos alkilcsoport.
7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok, amelyek (II) általános képletű szerves alumíniumvegyületként
- trisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumíniumot;
- bisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium-hidridet;
- izobutil-bisz(2-fenil-propil)-alumíniumot;
- diizobutil-(2-fenil-propil)-alumíniumot;
- izobutil-bisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumíniumot; vagy
- diizobutil-(2,4,4-trimetil-pentil)-alumíniumot foglalnak magukban.
8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok, amelyek olyan szerves alumíniumvegyületet foglalnak magukban, amelynek (II) általános képletében a $(CH_2-CR^4R^5R^6)$ általános képletű csoport rövid szénláncú alfa-olefinek – például propilén vagy 1-bután – oligomerizálódásakor keletkezett termékből származik.
9. A 8. igénypont szerinti katalizátorok, amelyek olyan szerves alumíniumvegyületet foglalnak magukban, amelynek (II) általános képletében w jelentése 1 vagy 2.
10. Katalizátorok olefinek polimerizálásához, amelyek az alábbi A) és B') komponensek érintkeztetésekor keletkező termékekből állnak, ahol az A) komponens ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület, amelynek
- $$(C_5R^1_{x-m}H_{5-x})R^2_m(C_5R^1_{y-m}H_{5-y})_nMQ_{3-n} \quad (I)$$
- általános képletében
- M jelentése titán, cirkónium vagy hafnium;
- $C_5R^1_{x-m}H_{5-x}$ és $C_5R^1_{y-m}H_{5-y}$ jelentése azonos vagy eltérő módon helyettesített ciklopentadienil-csoport, amelyben
- az R^1 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–20 szénatomos alkilcsoport, 2–20 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szén-
- atomos alkil-aril-csoport vagy legfeljebb 20 szénatomos aril-alkil-csoport, azzal a feltétellel, hogy a felsorolt csoportok adott esetben tartalmaznak szilíciumatomokat, germániumatomokat vagy $-Si(CH_3)_3$ csoportokat is, illetve ugyanazon a ciklopentadienil-csoporton levő két vagy négy R^1 szubsztituens képez egy vagy két 4–6 szénatomos gyűrűt;
- R^2 – a két ciklopentadienil-csoportot hídként összekötő szubsztituens – jelentése
- $$-CR^3_2, -C_2R^3_4, \text{Si}R^3_2, \text{Si}_2R^3_4, \text{Ge}R^3_2, \text{Ge}_2R^3_4,$$
- $$R^3_2\text{Si}CR^3_2, \text{NR}^1 \text{ vagy } \text{PR}^1$$
- általános képletű csoport, amelyekben
- az R^3 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – R^1 vagy hidrogénatom; illetve két vagy négy R^3 szubsztituens képezhet egy vagy két 3–6 szénatomos gyűrűt is;
- a Q szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – halogénatom, hidrogénatom, $-R^1$, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1_2$ vagy $-PR^1_2$;
- m jelentése 0 vagy 1;
- n jelentése 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $n = 1$, ha $m = 1$;
- x jelentése egész szám $m+1$ és 5 között, a határértékeket is beleértve; és
- y jelentése egész szám m és 5 között, a határértékeket is beleértve,
- azzal jellemezve, hogy a B') komponens víznek és egy olyan szerves alumíniumvegyületnek a reakcióterméke, amelynek
- $$Al(-CH_2-CR^4R^5R^6)_wR^7_yH_z \quad (II)$$
- általános képletében
- az azonos vagy eltérő $(-CH_2-CR^4R^5R^6)$ általános képletű csoportokban levő
- R^4 jelentése 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- R^5 jelentése 3–20 szénatomos, elágazó szénláncú alkilcsoport, 3–20 szénatomos, elágazó szénláncú alkenilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 20 szénatomos aralkilcsoport vagy legfeljebb 20 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a feltétellel, hogy R^4 és R^5 adott esetben összekapcsolódva egy 4–6 szénatomos gyűrűt képez; és
- R^6 jelentése hidrogénatom, 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos aralkilcsoport;
- az R^7 szubsztituensek jelentése – egymástól függetlenül – 1–10 szénatomos alkilcsoport, 2–10 szénatomos alkenilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos arilcsoport, legfeljebb 10 szénatomos aril-alkil-csoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-aril-csoport, azzal a feltétellel, hogy ezek a csoportok adott esetben tartalmaznak szilíciumatomokat vagy germániumatomokat is;

- w jelentése 1, 2 vagy 3;
- z jelentése 0 vagy 1; és
- y jelentése 3-w-z, és $y \geq 0$,

ahol a szerves alumíniumvegyületben levő alumíniumnak és a ciklopentadienil-csoport(ka)t tartalmazó vegyület M fémének az atomaránya (50:1) – (10 000:1), és a szerves alumíniumvegyület és a víz molaránya 1:1 és 100:1 között van.

11. Eljárás olefinek polimerizálására, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizálást az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorok valamelyikének jelenlétében hajtjuk végre.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olefinként olyan alfa-olefint polimerizálunk, amelynek $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletében R jelentése hidrogénatom vagy 1–20 szénatomos alkilcsoport.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy etilént homopolimerizálunk.

14. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy etilént R helyén lineáris, elágazó szénláncú vagy ciklusos 1–20 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű alfa-olefinnel vagy valamilyen cikloolefinnel és – adott esetben – valamilyen poliénnel kopolimerizálunk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alfa-olefinként propilént, 1-butént, 4-metilpentént, 1-hexént vagy 1-oktént alkalmazunk.

10 16. A 14. vagy a 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan elasztomer etilén-kopolimert állítunk elő, amely 15–85 mol% etilénegységet tartalmaz, a 100 mol%-hoz még hiányzó mennyiséget pedig olyan egységek teszik ki, amelyek egy vagy több alfa-olefinből és/vagy valamilyen nem konjugált, ciklopolimerizálódásra képes diolefinből származnak.

15 17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan kopolimert állítunk elő, amely 0,1–5 mol%-ban tartalmaz poliénekből származó egységeket.