

72 107

Közzététel

A

553

Nagy aktivitású etilénszelektív metallocének, azokat tartalmazó katalizátorrendszer, valamint eljárás olefinek polimerizálására

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma, US

KIVONAT

A találmány szerinti $(In)(Cp^*)MeQ$ általános képletű hídkötésmentes metallocén képletében

In jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen indenilcsoport,

Cp^* jelentése pentametil-ciklopentadienil-csoport,

Me titán, cirkónium és hafnium közül választott átmenetifémet jelent, és

Q jelentése egymástól függetlenül 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoport, 1-12 szénatomos alkoxicssoport, 6-12 szénatomos aril-oxi-csoport, hidrogénatom vagy halogenid.

A találmány tárgyköréhez tartozik továbbá ilyen metallocént tartalmazó katalizátorrendszer, valamint azzal olefin polimerizálására lefolytatott eljárás.

dr. Székely Éva

16.14/95

Közzététel

A

553

Képviselő:

patlakay

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

Nagy aktivitású etilénszelektív metallocének, azokat tartalmazó katalizátorrendszer, valamint eljárás olefinek polimerizálására

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma, US

Feltalálók:

SCHMID Michael

Bayreuth, DE

ALT G. Helmut

Bayreuth, DE

WELCH M. Bruce

Bartlesville, OK, US

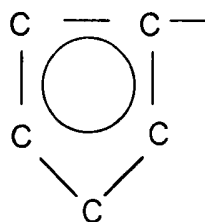
A bejelentés napja: 1995. 06. 02.

Elsőbbsége: 1994. 06. 03. (08/253,765, US)

Aktaszám: 81264-2754/VO/LZs

A találmány szerves fémvegyületekre, közelebbről metallocének egy sajátos típusára vonatkozik, amelyeket indenil és pentametil-ciklopentadienil hídkötésmentes metallocénjeként jelölhetünk meg. A találmány továbbá ilyen metallocéneket tartalmazó polimerizációs katalizátorrendszerekre, valamint azok alkalmazásával olefinek polimerizálására lefolytatott eljárásra vonatkozik.

A ferrocén 1951. évi felfedezése óta számos metallocént állítottak elő ciklopentadienil szerkezetű vegyületek és különféle átmenetifémek egyesítése útján. A leírásban a „ciklopentadienil szerkezet” kifejezésen a következő szerkezetet értjük.



A „ciklopentadién típusú vegyületek” kifejezésen a leírásban olyan vegyületeket értünk, amelyek a ciklopentadién szerkezetet tartalmazzák. Ilyen vegyületek többek között a helyettesítetlen ciklopentadién, helyettesítetlen indén, helyettesítetlen fluorén és az ilyen vegyületek helyettesített származékai, ide sorolhatjuk a tetrahidroindént is.

Számos ciklopentadién típusú metallocénről azt állapították meg, hogy hasznosak olefinek polimerizálására szolgáló katalizátorrendszerekben. A technika állása szerint az ilyen ciklopentadienil típusú metallocének kémiai szerkezetének változásai jelentős mértékben befolyásolhatják a metallocén

polimerizációs katalizátorként való alkalmasságát. Így a ciklopentadienil típusú ligandumokon lévő helyettesítők mérete és helyzete befolyásolja a katalizátor aktivitását, a katalizátor sztereoszelektivitását, a katalizátor stabilitását vagy a kapott polimer egyéb tulajdonságait. A különböző helyettesítők hatásával kapcsolatos ismeretek azonban nagyrészt még empirikus természetűek, vagyis kísérleteket kell lefolytatni annak megállapítására, hogy egy meghatározott változtatás milyen hatást gyakorol egy ciklopentadienil típusú metallocén meghatározott változata esetén.

A technika állása tartalmaz ugyan utalásokat különböző hídkötésmentes metallocénekre, azt azonban valószínűtlennek tartják, hogy a közlemények széles körű kitanításába eső valamennyi metallocént ténylegesen előállították és a polimerizálásra gyakorolt hatásuk szempontjából megvizsgálták. Jól példázza ezt US 5 049 534, amely mind hídkötést tartalmazó, mind pedig hídkötésmentes metallocének széles tartományára vonatkozó kijelentéseket tartalmaz, a tényleges példákban azonban csak olyan hídkötésmentes metallocének fordulnak elő, amelyekben két azonos, ciklopentadienil típusú ligandum van jelen.

A fentiek alapján a találmány feladata bizonyos új, indenilcsoportot tartalmazó metallocének biztosítása. A találmány további feladata e sajátos indenil típusú metallocének alkalmazásával polimerizációs katalizátorok biztosítása. Ezenkívül a találmány feladata eljárás biztosítása olefinek polimerizálására ezen indenil típusú metallocén katalizátorrendszerek használatával.

A találmány új, $(In)(Cp^*)MeQ$ általános képletű híd-kötésmentes metallocén, amely képletben

In jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen indenilcsoport,

Cp^* jelentése pentametil-ciklopentadienil-csoport,

Me titán, cirkónium és hafnium közül választott átmenetifémet jelent, és

Q jelentése egymástól függetlenül 1-20 szénatomos szénhidrogén-csoport, 1-20 szénatomos alkoxics csoport, 6-20 szénatomos aril-oxi-csoport, hidrogénatom vagy halogenid.

A találmány továbbá eljárás ezen sajátos indeniltartalmú metallocének előállítására, amelynek során a kiválasztott indenil alkálifém-sóját $(Cp^*)MeQ_3$ általános képletű átmenetifém-vegyülettel reagáltatjuk - amely képletben Cp^* , Me és Q jelentése a fenti - az indenilsó halogénmentes oldószere jelenlétében, amely oldószer az átmenetifém-halogeniddel nem képez koordinatív kötést.

Ezenkívül a találmány eljárás olefinek polimerizálására, amelynek során az olefineket alkalmas reakciókörülmények között a fentiekben ismertetett, indeniltartalmú metallocént alkalmas kokatalizátorral együtt tartalmazó katalizátorrendszert használunk.

A találmány szerinti új metallocének híd-kötésmentesek, azaz az indenilligandum és a fémhez kötött pentametil-ciklopentadienil-ligandum egymáshoz nem kapcsolódnak.

A helyettesített indenil helyettesítői széles tartományban változhatnak. A helyettesítők előnyösen 1-10 szénatomos szénhidrogén- vagy szénhidrogén-oxi-csoportok. Különösen

előnyös helyettesítők az alkil- és alkenilcsoportok, különösen a láncvégi olefinkötést tartalmazó alkenilcsoportok. Az indenilcsoportnak előnyösen 1-4 helyettesítője van.

A találmány szerinti metallocéneket, valamint a hasonló metallocéneket előállíthatjuk úgy, hogy az indenilvegyület alkálifém-sóját alkalmas oldószerben és alkalmas reakciókörülmények között megfelelő átmenetifém-vegyülettel, így Cp^*ZrCl -dal reagáltatjuk.

A találmány különösen előnyös változata szerint az indeniltartalmú só és az átmenetifém-vegyület reakcióját olyan folyékony hígítószer jelenlétében folytatjuk le, amely nincs halogénezve, és az átmenetifém-vegyületekkel koordinatív kötéseket nem létesít. Ilyen alkalmas folyadékok többek között a szénhidrogének, így toluol, pentán vagy hexán, valamint aciklikus éterek, így dietil-éter. Megállapítottuk, hogy ilyen halogénmentes, koordinatív kötéseket nem létesítő oldószerek használata általában lehetővé teszi nagy mennyiségű, lényegében tiszta metallocének előállítását stabilabb formában. Ezenkívül a reakciót magasabb hőmérsékleten folytathatjuk le, mintha oldószerként diklór-metánt használnánk.

Az indenilvegyület alkálifém-sóját képezhetjük a technika állásából ismert bármilyen eljárással. Így ezen vegyületek előállítására használhatjuk alkálifém-alkil-származékok indénnel lefolytatott reakcióját. Az alkálifém-alkil indénhez viszonyított molaránya változhat, ez az arány általában 0,5:1 - 1,5:1, előnyösebben 1:1 körüli érték.

Az alkálifém-alkil-vegyületben lévő alkálifémet általában nátrium, kálium és lítium közül választjuk ki, az alkilcsoport 1-

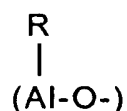
-8, előnyösebben 1-4 szénatomot tartalmaz. A találmány előnyös kiviteli alakja szerint - ha az indenilsó képzése során folyékony oldószerként tetrahidrofuránt (THF) használunk - a sót izoláljuk, és a THF teljes mennyiségét eltávolítjuk, mielőtt a sót az átmenetifém-halogeniddel érintkeztetjük. Az indenilsó átmenetifém-vegyülethez viszonyított molaránya a kívánt eredménytől függően széles tartományban változhat. Az indenilsót az átmenetifém-vegyülethez, azaz a Cp^*MeQ általános képletű vegyülethez viszonyítva jellemzően azonban 1:1 körüli molarányban használjuk.

A kapott metallocént a technika állásából ismert eljárásokkal, így szűrés, extrakció, kristályosítás és átkristályosítás útján nyerhetjük ki és tisztíthatjuk. Általában kívánatos, hogy a metallocént olyan alakban nyerjük ki, amelyben melléktermék szennyeződésektől lényegében teljesen mentes. Ennek megfelelően viszonylag tiszta metallocének előállításához kristályosítás és frakcionált kristályosítás kívánatos. Az átkristályosításhoz különösen hasznosnak bizonyult diklór-metán használata. Minthogy a különböző metallocének stabilitása változó, kívánatos a metallocének felhasználása közvetlenül azok előállítása után, vagy legalább a metallocének stabilitása szempontjából kedvező körülmények között kell azokat tárolni. A metallocéneket általában sötétben és alacsony hőmérsékleten, így 0 °C-nál kisebb hőmérsékleten oxigén- vagy vízmentesen tárolhatjuk.

A kapott, találmány szerinti indeniltartalmú metallocéneket olefinmonomerek polimerizálására használhatjuk alkalmas kokatalizátorral együtt. Ilyen eljárásokban a metallocén vagy a

kokatalizátor alkalmazható szilárd, oldhatatlan szemcsés hordozón.

Alkalmas kokatalizátor általában bármilyen kokatalizátor lehet, amelyet eddig átmenetifémet tartalmazó metallocén típusú olefin polimerizációs katalizátorokkal együtt használtak. Ilyenek többek között az elemek periódusos rendszere IA, IIA és IIIB oszlopához tartozó elemek fémorganikus vegyületei. Ezek a vegyületek többek között fémorganikus halogenidek, fémorganikus hidridek vagy akár fémhidridek. Sajátos példaként említhetők a trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, dietil-alumínium-klorid, dietil-alumínium-hidrid és hasonlóak. Jelenlegi ismereteink szerint a legelőnyösebb vegyület aluminoxán. Ilyen vegyület lehet



általános képletű ismétlődő egységet tartalmazó vegyület, amely képletben R jelentése alkilcsoport, amely általában 1-5 szénatomot tartalmaz. Az esetenként poli(hidrokarbil-alumínium-oxid) névvel jelölt aluminoxánok a technika állásából ismertek, ezeket általában szerves alumínium-szénhidrogén-vegyület vízzel lefolytatott reakciója útján állítják elő. Ilyen eljárásokat ismertet US 3 242 099 és US 4 808 561, amely dokumentumokat hivatkozásunk útján beépítjük a leírásba. A jelenlegi ismereteink szerint előnyös kokatalizátorokat vagy trimetil-alumíniumból vagy trietil-alumíniumból állítjuk elő, amely vegyületeket olykor poli(metil-alumínium-oxid), illetve poli(etil-alumínium-oxid) névvel jelölnek. A találmány oltalmi

köréhez tartozik aluminoxán trialkil-alumíniummal történő együttes használata is, amint azt US 4 794 096 ismerteti.

Az indeniltartalmú metallocéneket az aluminoxán kokatalizátorral együtt olefinek, különösen 2-12 szénatomos α -olefinek polimerizálására használhatjuk. Az ilyen polimerizálási eljárásokat gyakran homogén rendszerben folytatják le, amelyben a katalizátor és a kokatalizátor oldható, azonban a találmány oltalmi körén belül a polimerizálást lefolytathatjuk hordozón vagy oldhatatlan szemcsés alakban lévő katalizátor és/vagy kokatalizátor jelenlétében is. A találmány szerinti katalizátor tehát alkalmas oldatban, zagyban vagy gázfázisban lefolytatott polimerizációhoz. A találmány értelmében két vagy több, találmány szerinti indeniltartalmú metallocén elegyét vagy egy találmány szerinti indeniltartalmú metallocén egy vagy több más, ciklopentadienil típusú metallocénnel alkotott elegyét is használhatjuk.

Az indeniltartalmú metallocének aluminoxánnal együtt használva különösen hasznosak etilén polimerizálására akár egyéb olefinek jelenlétében vagy ilyenek nélkül. Jelen lévő egyéb olefinek lehetnek egyetlen telítetlen kötést tartalmazó alifás, 3-10 szénatomos α -olefinek. Ilyen olefinek többek között a propilén, butén-1, pentén-1, 3-metil-butén-1, hexén-1, 4-metil-pentén-1, 3-metil-pentén-1, heptén-1, oktén-1, decén-1, 4,4-dimetil-1-pentén, 4,4-dietyl-1-hexén, 3,4-dimetil-1-hexén és ezek elegyei. A találmány szerinti (indenil)-(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid metallocén egyik sajátossága az, hogy etilénre nézve különösen szelektív. Ennek megfelelően a polimerizáció során betáplálhatunk egyéb olefineket tar-

talmazó etilént annak a veszélye nélkül, hogy az egyéb olefinek befolyásolnák a polimer végtermék kívánt tulajdonságait olyan mértékben, mint az egyéb metallocének esetén várható lenne.

A polimerizálást az alkalmazott metallocéntől és a kívánt eredményektől függően a reakciókörülmények széles tartományában lefolytathatjuk. Jellemző reakciókörülményeket - amelyek között a metallocéneket olefinek polimerizálására használhatjuk - ismertetnek US 3 242 099, US 4 892 851 és US 4 530 914, amelyeket hivatkozásunk útján beépítünk a leírásba. Általánosságban elmondható, hogy a technika állása szerinti, bármilyen átmenetifém-alapú katalizátorrendszert alkalmazó összes polimerizálási eljárásban használhatók a találmány szerinti indeniltartalmú metallocének.

Az aluminoxánban lévő alumíniumnak a metallocénben lévő átmenetifémhez viszonyított molaránya általában 0,1:1 - 10:1, előnyösebben 5:1 - 10:1. Általános szabályként a polimerizálást olyan folyékony hígítók jelenlétében folytatjuk le, amelyek a katalizátorrendszert nem befolyásoják hátrányosan. Ilyen folyékony hígítók a bután, izobután, pentán, hexán, heptán, oktán, ciklohexán, metil-ciklohexán, toluol és xilol. A polimerizálás hőmérséklete széles határok között változhat, a hőmérséklet általában -60 °C és 280 °C között, előnyösebben 20 °C és 160 °C között van. A nyomás értéke általában 0,1-50,5 MPa vagy azt meghaladó érték.

A találmány szerinti eljárással előállított polimerek széles körben felhasználhatók, amint az illető polimer fizikai tulajdonságai alapján az szakember számára nyilvánvalóvá válik.

A találmányt a következőkben példákkal szemléltetjük.

A következő példákban a metallocén készítményeket a Schlenk eljárással rutinszerűen állítottuk elő, ennek során tisztított és szárított inert gázzal a levegőt és nedvességet messzemenően kizártuk.

A használt oldószereket nátrium/kálium ötvözet fölött - vagy a diklór-metán esetén foszfor-pentoxid fölött - szárítottuk, majd inert atmoszféra alatt keringtető berendezésben desztilláltuk. A toluolt ezenkívül foszfor-pentoxidról, a diklór-metánt pedig kalcium-hidridről desztilláltuk. Az NMR spektroszkópia céljára szolgáló deuterizált oldószereket molekulaszűrő fölött tároltuk.

A szerves vegyületek olvadáspontját nyitott tubusokban, míg a fémorganikus vegyületek olvadáspontját zárt tubusokban nitrogénatmoszféra alatt határoztuk meg.

A szerves vegyületeket gázkromatográfal jellemeztük, ehhez lángionizációs detektort és olvasztott szilícium-dioxiddal töltött oszlopot használtunk, míg vivőgázként hélium szolgált. A tömegspektrumokat 70 eV elektronbecsapódási ionizációs energiát alkalmazó tömegspektrométerrel határoztuk meg. A mintákat közvetlen mintabevivő rendszer segítségével vittük be vagy oldatok alakjában injektáltuk a berendezésbe.

Kristályszerkezet-vizsgálatokat defraktométerrel folytattunk le Mo-K α sugárzást ($\gamma = 0,71073 \text{ \AA}$) használva.

1. példa

2,4 mmol fluorint 50 ml dietil-éterben oldunk, majd szobahőmérsékleten butil-lítium 1,5 ml, hexánban lévő 1,6 mol/l kon-

centrációjú oldatával keverjük össze. A gázképződés befejeződése után ciklopentadienil-cirkónium-triklorid moláris ekvivalens mennyiségét adjuk hozzá, majd az elegyet 1 órán át keverjük. Ezután az oldószert membránszivattyúval létesített vákuumban eltávolítjuk. A kapott maradékot toluollal extraháljuk, majd nátrium-szulfát fölött szűrjük. A szűrletet bepárlás útján betöményítjük és kikristályosítjuk. A kapott élénk narancsszínű szilárd terméket (fluorenil)-(ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridként azonosítjuk, amit ezt követően 27. számú katalizátorként jelölünk. A termék azonosítására ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroszkópiát, tömegspektrométert, valamint a bomlási hőmérsékletet használjuk. A tömegspektrum 392 értékű molekulatömeget jelez. Az anyag $167\text{ }^\circ\text{C}$ -on bomlik. Az ^1H -NMR spektrumok 6,08 értéknél szingulett rezonanciát mutatnak, ami a CH-gyűrű protonjainak tulajdonítható, ezenkívül a 7,38-7,48 tartományban és a 7,57 értéknél mutatkozik multipllett rezonancia. 8,13-nál egy duplett figyelhető meg, rezonancia lép fel ezenkívül a 6,53 értéknél.

2. példa

Az 1. példában használt eljárást ismételjük meg azzal az eltéréssel, hogy a ciklopentadienil-cirkónium-trikloridot vagy pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-trikloriddal vagy pentametil-ciklopentadienil-hafnium-trikloriddal helyettesítjük. Ennek eredményeként a következő katalizátorokat kapjuk:

katalizátor száma	neve
63.	(fluorenil)-(pentametil-ciklopentadienil) ZrCl
64.	(fluorenil)-(pentametil-ciklopentadienil) HfCl

3. példa

A 2. példában ismertetett általános eljárást használva számos további metallocént állítunk elő a fluorenil-lítiumot indenil-lítiummal helyettesítve. Ezek a reakciók a következő katalizátorokat eredményezik.

katalizátor száma	neve
83.	(indenil)-(pentametil-ciklopentadienil) ZrCl_2
84.	(indenil)-(pentametil-ciklopentadienil) HfCl_2

4. példa

A 3. példában ismertetett általános eljárást használva metallocéneket állítunk elő úgy, hogy a pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-dikloridot ciklopentadienil-titán-dikloriddal vagy ciklopentadienil-cirkónium-dikloriddal helyettesítjük. Ezek a reakciók a következő katalizátorokat eredményezik.

katalizátor száma	neve
81.	(indenil)-(ciklopentadienil) TiCl_2
82.	(indenil)-(ciklopentadienil) ZrCl_2

5. példa

Etilén polimerizálása

Az előző példákban előállított metallocéneket etilén polimerizációja tekintetében vizsgáljuk meg. Valamennyi esetben a metallocént toluolban oldva aktiváljuk, majd metil-aluminoxán toluolban készített 30 mól%-os oldatával keverjük össze. Az

aktív katalizátorrendszer oldatának képződését színváltozás kíséri.

A polimerizálást úgy folytatjuk le, hogy 500 ml pentánt 10 °C belső hőmérsékletű 1 l térfogatú autoklávba viszünk be, majd a katalizátorrendszer oldatának 5 ml-ét adjuk hozzá. Ezt követően 10 bar etilénnyomást alkalmazunk, és a reakcióelegyet 1 órán át 10 °C hőmérsékleten keverjük. A kapott polimert szűrővel elkülönítjük, majd egymást követően egyenként 300 ml hígított NaOH-oldattal, vízzel, majd acetonnal mossuk, és az oldószer maradékát 130 °C hőmérsékletű szárítószekrényben való szárítás útján eltávolítjuk. Összehasonlító polimerizálást folytatunk le, ehhez összehasonlító katalizátorként bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot használunk. A különböző metallocénekkal lefolytatott polimerizálás eredményeit az I. táblázatban foglaljuk össze (PE jelentése: polietilén).

I. táblázat
Polimerizálási eredmények

katalizátor	mennyiség (mg)	polietilén (g)	aktivitás (kg PE/g fém·h)
Cp_2ZrCl_2	2,0	40	64
27.	2,0	80	172
63.	2,1	55	137
64.	2,4	44	39
81.	2,5	23	146
83.	0,5	75	685
84.	1,6	40	70

Az eredmények azt mutatják, hogy a 27. és 63. számú fluoreniltartalmú cirkónium-metallocének aktívabbak, mint az ellenőrző bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid metallocén. A 63. számú katalizátor azt mutatja, hogy a 27. számú katalizátorban lévő ciklopentadienil ligandum pentametil-ciklopentadienil ligandummal történő helyettesítése nem javítja a katalizátor aktivitását. A 63. és 64. számú katalizátorok indeniltartalmú változatai, azaz a 83. és 84. számú katalizátorok aktivitása viszont jelentősen meghaladja a fluoreniltartalmú metallocének aktivitását.

Szabadalmi Igénypontok

1. $(\text{In})(\text{Cp}^*)\text{MeQ}$ általános képletű hídkötésmentes metallocén, amely képletben

In jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen indenilcsoport,

Cp^* jelentése pentametil-ciklopentadienil-csoport,

Me titán, cirkónium és hafnium közül választott átmenetifémet jelent, és

Q jelentése egymástól függetlenül 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoport, 1-12 szénatomos alkoxics csoport, 6-12 szénatomos aril-oxi-csoport, hidrogénatom vagy halogenid.

2. Az 1. igénypont szerinti metallocén, amelyben mindegyik Q jelentése halogenid.

3. A 2. igénypont szerinti metallocén, amelyben mindegyik Q jelentése klorid.

4. A 3. igénypont szerinti metallocén, amelyben Me jelentése cirkónium, és In helyettesítetlen indenilcsoportot jelent.

5. Katalizátorrendszer olefinek polimerizálásához, amely 1. igénypont szerinti metallocént és alkalmas kokatalizátort tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti katalizátorrendszer, amely kokatalizátorként szerves alumíniumvegyületet tartalmaz.

7. A 6. igénypont szerinti katalizátorrendszer, amely kokatalizátorként metil-aluminoxánt tartalmaz.

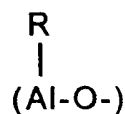
8. A 7. igénypont szerinti katalizátorrendszer, amely olyan metallocént tartalmaz, amelyben Me jelentése cirkónium, és mindegyik Q jelentése klorid.

9. A 6. igénypont szerinti katalizátorrendszer, amely olyan metallocént tartalmaz, amelyben Me jelentése cirkónium, mind-egyik Q jelentése klorid, és In helyettesíthető indenilcsoportot jelent.

10. Eljárás polimer előállítására, azzal jellemezve, hogy legalább egy olefint alkalmas reakciókörülmények között egy 5. igénypont szerinti katalizátorrendszerrel érintkeztetünk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kokatalizátorként szerves alumíniumvegyületet tartalmazó katalizátorrendszerrel folytatjuk le.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kokatalizátorként



általános képletű ismétlődő egységet tartalmazó vegyülettel folytatjuk le, amely képletben mindegyik R jelentése 1-5 szén-atomos alkilcsoport.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy metallocénként (indenil)-(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot tartalmazó katalizátorrendszerrel folytatjuk le.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szemcsék képződésére alkalmas polimerizációs viszonyok között folytatjuk le.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy folyamatos üzemű hurokreaktorban folytatjuk le.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy etilén polimerizálására folytatjuk le.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy egy további, 4-10 szénatomos olefin jelenlétében folytatjuk le.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy lényegében etilén és 1-hexén jelenlétében folytatjuk le.

19. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy etilén polimerizálására folytatjuk le.

17. addig megvalósít

hu
dr. Székely Éva

Phillips Petroleum Co.,
helyett a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

[Signature]