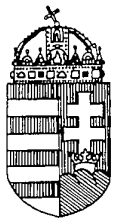


(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**208 326 B**

(21) A bejelentés száma: 1927/88  
(22) A bejelentés napja: 1988. 01. 27.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
011 471 1987. 01. 30. US  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 88/00222  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 88/05792

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

**C 08 F 4/14**

C 08 F 4/42

C 08 F 4/64

C 08 F 4/76

C 08 F 10/02

C 07 F 17/00

(40) A közzététel napja: 1990. 08. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1993. 09. 28. SZKV 93/09

(72) Feltalálók:

Turner, Howard William, Webster, Texas (US)  
Hlatky, Gregory George, Houston, Texas (US)

(73) Szabadalmas:

Exxon Chemical Patents Inc., Linden,  
New Jersey (US)

(74) Képviseelő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

**(54) Eljárás polimerizációs katalizátor készítmények előállítására és olefinek, diolefinek, acetilénkötést tartalmazó monomerek polimerizációjára a katalizátor készítmények alkalmazásával**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti olefin polimerizációs katalizátor készítményt úgy állítják elő, hogy oldószerben vagy hígító anyagban legalább egy elsődleges vegyületet, amely legalább egy, protonnal reakcióképes helyettesítő csoportot tartalmazó bisz(ciklopentadienil)-fémvegyületet és a vegyületben lévő fém titán, cirkónium vagy hafnium, reagáltatnak legalább egy másodlagos vegyülettel, amely protonleadásra képes kationt és több bóratomot tartalmazó, terjedelmes, labilis és a

reakció eredményeként képződő fémkation stabilizálására képes aniont tartalmaz, majd a reakcióban közvetlen termékként vagy egy vagy több közvetlen termék bomlástermékeként kapott aktív katalizátort kinyerik.

A találmány vonatkozik továbbá olefinek, diolefinek és acetilénkötést tartalmazó monomerek polimerizálására vagy kopolimerizálására is, amelynél a fentiek szerint nyert katalizátort alkalmazzák.

A találmány olefinek, diolefinek és acetilén kötést tartalmazó monomerek polimerizációjánál alkalmazható katalizátor készítmények előállítására, valamint a katalizátor készítményeket alkalmazó polimerizációs eljárásra vonatkozik.

Az olefin polimerizációs eljárásokban már régen alkalmaznak oldható, Ziegler–Natta típusú katalizátorokat. Ezek az oldható katalizátorrendszerek valamilyen IVB csoportbeli fémvegyületet, és valamilyen fém-alkil – elsősorban alumínium-alkil-kokatalizátort tartalmaznak. Ezeknek a katalizátoroknak az alfajai azok a katalizátorok, amelyek IVB csoporthoz tartozó fém, elsősorban titán bisz(ciklopentadienil)-származékokat és valamilyen alumínium-alkil-kokatalizátort tartalmaznak. Az oldható, Ziegler–Natta típusú katalizátorokhoz tartozó alfajok aktív komponenseinek tényleges szerkezetét nem ismerjük, azonban általában elfogadott az az elmélet, amely szerint az aktív katalizátor egy olyan ion vagy valamilyen bomlástermék, amely valamilyen labilis, stabilizáló anion jelenlétében alkilezi az olefint. Ez az elmélet elsősorban Breslow és Newburg, valamint Long és Breslow nevéhez fűződik, akik a *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, Vol. 81, pp. 81–86. és a *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, Vol. 82, pp. 1953–1957. cikkekben ismertetik feltételezésüket. A cikkben ismertetettekhez hasonlóan számos tanulmányban ismertetnek olyan feltételezést, hogy titánvegyület, nevezetesen bisz(ciklopentadienil)-titán-dihalogenid- és alumínium-alkil-katalizátor vagy katalizátor prekursor alkalmazása esetén az aktív katalizátorkomponens valamilyen titán-alkil-komplex vegyület vagy származéka.

Titánvegyület alkalmazása esetén szintén egyensúlyban lévő ionok jelenlétét feltételezik Dyachkovskii a *Vysokomol. Soyed.*, 1965, Vol. 7, pp. 114–115. cikkben és Dyachkovskii, Shilova és Shilov a *J. Polym. Sci.*, Part C, 1967, pp. 2333–2339. cikkben közöltek szerint. Eisch és munkatársai a *J. Am. Chem. Soc.*, 1985. Vol. 107, pp. 7219–7221. cikkben szintén azt tételezik fel, hogy titánvegyület alkalmazásakor az aktív katalizátorkomponens valamilyen kationkomplex.

A fentiekben ismertetett cikkekben feltételezik, hogy az aktív katalizátorkomponens egy ionpár, elsősorban egy olyan ionpár, amelyben a fémkomponens egy kation vagy valamilyen bomlástermék formájában van jelen. Ezért a szerzők ilyen aktív katalizátorkomponens előállítását javasolnak. Az aktív ionos katalizátor előállításához vagy stabilizálásához a szerzők mindegyike javasol Lewis-savat tartalmazó kokatalizátor alkalmazást.

Az aktív katalizátor feltételezetten két semleges komponens (a metallocén és az alumínium-alkil-vegyület) Lewis-sav – Lewis-bázis reakcióján keresztül képződik úgy, hogy egy semleges, feltételezetten inaktív adduktum és egy ionpár, feltételezetten az aktív katalizátor között egyensúly jön létre. Az egyensúlyi állapot következtében az aktív kation katalizátorkomponens stabilizálásához szükséges anion versenyzetben van. Az egyensúlyi állapot azonban visszafordítható, és ennek következtében a katalizátor dezaktiválódhat. Ezen túlmenően az eddig ismert katalizáto-

rok bázikus szennyeződések jelenlétében szennyeződnek. Emellett majdnem az összes, oldható, Ziegler–Natta típusú katalizátorrendszerben eddig alkalmazott Lewis-sav láncáttevő szerként viselkedik, és ezáltal megakadályozza a polimer termék molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának hatékony szabályozását. Továbbá, a legfőbb eddig alkalmazott, kokatalizátor gyúlékony és ezért veszélyes anyag.

A fentiekben ismertetett katalizátorrendszerek általában nem különösebben aktívak, ha a periódusos rendszer IVB csoportjába tartozó cirkóniumot vagy hafniumot alkalmazunk. Nemrégiben azonban rájöttek, hogy ha IVB csoportbeli fémek bisz(ciklopentadienil)-vegyületeit, elsősorban bisz(ciklopentadienil)-hafnium- és bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületeket alumoxán-vegyületekkel együtt alkalmazzák, aktív, Ziegler–Natta típusú katalizátort nyernek. Mint ismeretes, ezek a rendszerek határozottan előnyösebbek az előzőekben ismertetett bisz(ciklopentadienil)-titán-katalizátoroknál, sokkal nagyobb az aktivitásuk, és jóval szűkebb polimer molekulatömeg eloszlás érhető el, mint a hagyományos Ziegler–Natta katalizátorokkal. Azonban ezek a rendszerek is mérgeződének bázikus szennyeződések jelenlétében, ezen felül a hatékony működésükhöz az alumoxán nagy feleslegben való alkalmazása kívánatos. Ezen túlmenően, elsősorban homopolimerizációban a hafniumtartalmú rendszerek nem olyan aktívak, mint a cirkóniumtartalmú rendszerek. Giannetti, Nicoletti és Mazzocchi a *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. 1985, Vol. 23, pp. 2117–2133. cikkben azt állítják, hogy bisz(ciklopentadienil)-hafnium katalizátor mellett a polimerizációs sebesség 5–10-szer kisebb, mint bisz(ciklopentadienil)-cirkónium katalizátor mellett, azonban a képződött polietilén molekulatömeg-eloszlása hasonló.

Az eddigiekben alkalmazott katalizátor rendszerek fent ismertetett hiányosságai olyan, a korábbiaknál jobb katalizátorrendszer előállítását teszik szükségessé, amelyek:

- 1) lehetővé teszik a molekulatömeg és a molekulatömeg-eloszlás jobb szabályozását;
- 2) nem borítják fel az aktivációs egyensúlyt; és
- 3) nem tartalmaznak nem kívánatos kokatalizátort.

Munkánk során azt tapasztaltuk, hogy az ionos, olefin polimerizációs katalizátorok fentiekben ismertetett és egyéb hátrányos tulajdonságai kiküszöbölhetők, vagy legalább csökkenthetők a találmányunk szerinti ionos katalizátorok alkalmazásával, és a korábbiaknál jobb olefin, diolefin és/vagy acetilényszerűen telítetlen monomer polimerizációs eljárás folytatható le.

Ennek megfelelően találmányunk egyik célkitűzése a korábbiaknál jobb, olefin, diolefin és acetilényszerűen telítetlen monomer polimerizálására alkalmas ionos olefin polimerizációs katalizátor kidolgozása volt.

Munkánk másik célkitűzése a korábbiaknál jobb katalizátorok előállítására szolgáló eljárás kidolgozása volt.

A következő célkitűzésünk a katalizátorok alkalmazásával megvalósított, korábbiaknál jobb polimerizációs eljárás kidolgozása volt.

Ezen túlmenően olyan, a korábbiaknál jobb katali-

zator kidolgozása volt célunk, amelyben az ionegyensúly nem fordítható meg.

Következő célkitűzésünk az volt, hogy olyan, a korábbiaknál jobb katalizátort állítsunk elő, amely a molekulatömeg és a molekulatömeg-eloszlás jobb szabályozását teszi lehetővé.

Ezen túlmenően olyan, korábbiaknál jobb katalizátor előállítását volt célunk, amely kevésbé tűzveszélyes.

További célkitűzésünk az volt, hogy a találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb katalizátorok alkalmazásával előállított polimer termékek molekulatömeg-eloszlása viszonylag szűk legyen, és bizonyos fémszennyeződések ne tartalmazzanak.

A találmányunk szerinti katalizátorok fentiekben ismertetett és egyéb előnyei találmányunk következőkben ismertetésre kerülő részletes leírásából és a példák-ból egyértelműen kiderülnek.

A találmányunk szerinti katalizátor előállítása legalább két komponensből történik. Az egyik komponens egy olyan, oldható bisz(ciklopentadienil) helyettesítésű IVB oszlopbeli fémvegyület, amely legalább egy ligandumot tartalmaz, és a hozzáadott Lewis- vagy Bronsted-savval IVB fémkation képződést eredményez. A másik vegyület tartalmaz egy proton leadásra, és a fenti IVB csoportbeli fémmel szabad, semleges melléktermék képződés mellett irreverzibilis reakcióra képes kationt és egy, többségében bóratomot tartalmazó, kompatibilis, nem koordináló, stabil, terjedelmes és labilis aniont. A IVB csoportbeli fémek oldható vegyületei olyan kationt képezzenek, amelyek koordinációs száma 3 és vegyértéke +4 a ligandum felszabadulásakor. A második vegyület anionja a IVB fémkation vagy bomlásterméke katalizátorként való működésének zavarása nélkül stabilizálja a IVB fémkation-komplex-vegyületet, és elég labilis legyen ahhoz, hogy a polimerizáció közben egy olefinnel, diolefinnel vagy acetilényszerűen telítetlen monomerral helyet cseréljen. Bochmann és Wilson például azt ismertetik a J. chem. Soc., Chem. Comm., 1986, pp. 1610–1611. cikkben, hogy a bisz(ciklopentadienil)-titán-dimetil bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-tetrafluor-borát képződés közben reagál tetrafluor-bórsavval. Az anion azonban nem eleendően labilis az etilénnel való helycserére.

Amint a fentiekben ismertettük, találmányunk katalizátorok előállítására, valamint a katalizátorokat alkalmazó polimerizációs eljárásra vonatkozik. A katalizátorok elsősorban alfa-olefinek, diolefinek és acetilényszerűen telítetlen monomerek önmagukban vagy más  $\alpha$ -olefinekkel, diolefinekkel és/vagy egyéb, telítetlen monomerekkel megvalósított polimerizációjában használatosak. A korábbiaknál jobb tulajdonságokkal rendelkező katalizátort legalább egy úgynevezett elsődleges és legalább egy úgynevezett másodlagos vegyület reakciójával állítjuk elő.

Az elsődleges vegyület egy, a periódusos rendszer IVB csoportjához tartozó fém olyan bisz(ciklopentadienil)-származéka, amely alakilag egy 3 koordinációs számú, és +4 vegyérték számú kation képzésre képes. A másodlagos vegyület tartalmaz egy proton leadásra képes kationt és egy többségében bóratomot tartalma-

zó, kompatibilis nem koordináló aniont. Az anion terjedelmes és labilis, és a IVB csoportbeli fém-kationt vagy bomlásterméket  $\alpha$ -olefin, diolefin és/vagy acetilényszerűen telítetlen monomer polimerizációs képességének akadályozása nélkül stabilizálja.

A leírásunkban ismertetett, periódusos táblázatbeli csoportok és elemek hivatkozási alapja a CRC Pres, Inc. által 1984-ben publikált kiadvány.

A leírásunkban alkalmazott „kompatibilis, nem koordináló anion” kifejezés olyan anionra vonatkozik, amely a fenti kationt nem, vagy csak gyengén koordinálja, és így semleges Lewis-bázissal való semlegesítésre megfelelően labilis marad. A leírásunkban alkalmazott „kompatibilis, nem koordináló anion” elsősorban olyan anionra vonatkozik, amely úgy fejt ki stabilizáló hatását a találmányunk szerinti katalizátorrendszerben, hogy nem viszi rá a kationra az anionos szubsztituenst vagy ennek valamilyen részét, amely révén és így egy semleges, négy koordinátás metallo-cén és egy semleges bór melléktermék képződik. Kompatibilisek azok a kationok, amelyek a kezdetben képződött komplexvegyület bomlásakor nem fokozódnak le semlegességig.

A találmányunk szerinti korábbiaknál jobb katalizátorokban elsődleges vegyületként jól alkalmazható IVB csoportbeli fém-, elsősorban a titán-, cirkónium- és hafniumvegyületek a titán-, cirkónium és hafnium-bisz(ciklopentadienil)-származékok. Az általában jól alkalmazható, titán-, cirkónium- és hafniumvegyületek olyan (1), (2), (3) vagy (4) általános képletű vegyületek, amelyekben

M jelentése hafnium, cirkónium vagy titán,

A–Cp jelentése (Cp) (Cp\*) vagy Cp–A'–Cp\* képletű csoport, ahol (Cp) és (Cp\*) jelentése egymástól függetlenül, adott esetben 1–6 szénatomos alkil- vagy IVA csoportbeli elemet tartalmazó 1–6 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált ciklopentadienil-csoport, és A' jelentése kovalens kötésű, IVA csoportba tartozó elemet tartalmazó hídképző csoport,

L jelentése 2–8 szénatomos olefin-, diolefin- vagy arilcsoport,

X<sub>1</sub> és X<sub>2</sub> jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos aril-csoport,

X'<sub>1</sub> és X'<sub>2</sub> együttesen a fématomhoz kapcsolódva 2–8 szénatomot és Si-ot tartalmazó gyűrűt alkot, és

R jelentése 1–6 szénatomos alkil- vagy 6–10 szénatomos arilcsoport –

A találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb katalizátorok előállításához alkalmazott bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületek lehetnek például a következők:

bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dietil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dipropil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dibutil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-difenil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dienopentil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-di(m-tolil), bisz(ciklopenta-

dienil)-cirkónium-di(m-tolil), bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-di(p-tolil); továbbá (metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (etil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(etil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (propil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(propil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (n-butil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(n-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (t-butil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(t-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (benzil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(benzil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (difenil-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(difenil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (etil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(etil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (propil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(propil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (n-butil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(n-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (t-butil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(t-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (benzil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(benzil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (difenil-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(difenil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid; továbbá (dimetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(dimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trimetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (tetrametil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (permetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(permetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (etil-tetrametil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (indenil)-(ciklopentadienil) és bisz(indenil)-cirkónium-dimetil, (dimetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(dimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (trimetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (tetrametil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (permetil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(permetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (etil-tetrametil-ciklopentadienil) (ciklopentadienil) és bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (indenil)-(ciklopentadienil) és bisz(indenil)-cirkónium-dihidrid; (fém-szénhidrogénvegyülettel helyettesített ciklopentadienil)-cirkóniumvegyületek, mint például (trimetil-szilil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-szilil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trimetil-germil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-germil-cik-

lopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trimetil-sztannil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-sztannil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trimetil-ólom-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-ólom-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trimetil-szilil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-szilil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (trimetil-ón-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-ón-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (trimetil-sztannil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-sztannil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, (trimetil-ólom-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trimetil-ólom-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid; (halogén-helyettesített-ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületek, mint például (trifluor-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trifluor-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, (trifluor-metil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil) és bisz(trifluor-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid; szilil-helyettesített-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületek, mint például bisz(ciklopentadienil)-(trimetil-szilil)-(metil)-cirkónium-, bisz(ciklopentadienil)-(trifenil-szilil-metil)-cirkónium, bisz(ciklopentadienil)-[tris(dimetil-szilil)-szilil]-(metil)-cirkónium, bisz(ciklopentadienil)-[bisz(mezitil)]-(metil)-cirkónium, bisz(ciklopentadienil)-(trimetil-szilil)-(trimetil-szilil-metil)-cirkónium, bisz(ciklopentadienil)-(trimetil-szilil)-(benzil);

(hídral kapcsolódó ciklopentadienil)-cirkóniumvegyületek, mint például metilén-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, etilén-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, dimetil-szilil-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid, etilén-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid és dimetil-szilil-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dihidrid; cirkóna gyűrűs vegyületek, mint például bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónaciklobután, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónaciklopentán, bisz(ciklopentadienil)-cirkónaindán; olefin-, diolefin- és arin-ligandummal helyettesített bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületek, mint például bisz(ciklopentadienil)-(1,3-butadién)-cirkónium, bisz(ciklopentadienil)-(2,3-dimetil-1,3-butadién)-cirkónium, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-(benzin)-cirkónium; bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-(fenil)-(hidrid), bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-(metil)-(hidrid); és olyan bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületek, amelyekben egy, a ciklopentadienil-csoporton lévő helyettesítő csoport a fématomhoz kapcsolódik, mint például (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-ciklopentadienil)-metilén)-cirkónium-hidrid, (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-ciklopentadienil)-metilén)-cirkónium-fenil.

A fenti bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületeknek majdnem teljesen megfelelő bisz(ciklopentadienil)-hafnium- és bisz(ciklopentadienil)-titán-vegyületek is alkalmazhatók a találmányunk szerinti katalizátorok előállításához. Bizonyos bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületeknek megfelelő bisz(ciklopentadienil)-hafnium- és bisz(ciklopentadienil)-titán-vegyületek azonban

nem ismeretesek. Így a hafnium- és titán-vegyületek köre ezekkel csökken. A fenti bisz(ciklopentadienil)-titán-, hafnium- és cirkóniumvegyületek mellett még más, ismert vegyületek is alkalmazhatók a találmányunk szerinti katalizátor készítmények előállítására.

A találmányunk szerinti katalizátor készítményekben alkalmazott, másodlagos komponens tartalmaz egy protonleadásra képes, Bronsted-sav kationt és egy több brómatomot tartalmazó olyan kompatibilis aniont, amely viszonylag nagy méretű, a két komponens egyesítésekor stabilizálja a keletkező aktív katalizátort, és elegendően labilis, hogy helyet cseréljen olefinekkel, diolefinekkel vagy acetilényszerűen telítetlen monomerrel vagy egyéb, semleges Lewis-bázissal, mint például éterekkel és nitrilekkel. A találmányunk szerinti katalizátor előállításához általában minden olyan másodlagos vegyület alkalmazható, amely az (5) vagy (6) általános képletű vegyülettel jellemezhető. Az (5) általános képletben

L'-H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelyben legfeljebb három hidrogénatom 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium- vagy olyan, helyettesített foszfónium-csoport, amelyben legfeljebb 3 hidrogénatom 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

B és C jelentése bór- és szénatom;

X, X' és X'' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoport;

a és b értéke  $\geq 0$  egész szám;

c értéke  $\geq 1$  egész szám;

a+b+c értéke 2-től 8-ig terjedő páros egész szám;

m értéke 5-22 egész szám;

és amely (6) általános képletben

L'-H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelyben legfeljebb három hidrogénatom 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium- vagy olyan, helyettesített foszfónium-csoport, amelyben legfeljebb 3 hidrogénatom 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

B, C, M és H jelentése rendre bór-, szén-, átmenetifém- és hidrogénatom;

X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> és X<sub>5</sub> jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril vagy 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos arilcsoport;

a' és b' értéke egymástól függetlenül  $\geq 0$  egész szám;

c értéke  $\geq 2$  egész szám;

a'+b'+c' értéke 4-től 8-ig terjedő, páros egész szám;

m' értéke 6-tól 12-ig terjedő egész szám;

n értéke a  $2c'-n = d$  feltételt kielégítő egész szám; és

d értéke  $\geq 1$  egész szám;

A találmányunk szerinti katalizátor készítményekben másodlagos vegyületként alkalmazhatók az ammóniumsók, mint például az ammónium-1-karbadodekaborát (az ammóniumkation ellenionjaként általában 1-karbadodekaborát alkalmazásával). Ilyen vegyületek például: a monoszénhidrogénnel helyettesített ammóniumsók, mint például metil-ammónium-1-karbadodekaborát, etil-ammónium-1-karbadodekaborát, propil-ammónium-1-karbadodekaborát, izopropil-ammónium-1-karbadodekaborát, (n-butil)-ammónium-1-karbadodekaborát, anilium-1-karbadodekaborát és (p-tolil)-ammónium-1-karbadodekaborát; diszénhidrogénnel helyettesített ammóniumsók, mint például dimetil-ammónium-1-karbadodekaborát, dietil-ammónium-1-karbadodekaborát, dipropil-ammónium-1-karbadodekaborát, diizopropil-ammónium-1-karbadodekaborát, di(n-butil)-ammónium-1-karbadodekaborát, difenil-ammónium-1-karbadodekaborát, di(p-tolil)-ammónium-1-karbadodekaborát, triszénhidrogénnel helyettesített ammóniumsók, mint például trimetil-ammónium-1-karbadodekaborát, trietil-ammónium-1-karbadodekaborát, tripropil-ammónium-1-karbadodekaborát, tri(n-butil)-ammónium-1-karbadodekaborát, trifenil-ammónium-1-karbadodekaborát, tri(p-tolil)-ammónium-1-karbadodekaborát, N,N-dimetil-anilinium-1-karbadodekaborát, N,N-dietil-anilinium-1-karbadodekaborát.

Másodlagos vegyületként alkalmazható, (5) általános képletű vegyületek például a következő anionsók [amelyekben az anionok ellenionja általában a tri(n-butil)-ammónium-ion]: bisz[tri(n-butil)-ammónium]-nonaborát, bisz[tri(n-butil)-ammónium]-dekarborát, bisz[tri(n-butil)-ammónium]-undekaborát, bisz[tri(n-butil)-ammónium]-dodekaborát, bisz[tri(n-butil)-ammónium]-dekaklór-dekaborát, bisz[tri(n-butil)-ammónium]-dodekaklór-dodekaborát, tri(n-butil)-ammónium-1-karbadekaborát, tri(n-butil)-ammónium-1-karbaundekaborát, tri(n-butil)-ammónium-1-karbadodekaborát, tri(n-butil)-ammónium-1-trimetil-szilil-1-karbadekaborát, tri(n-butil)-ammónium-dibróm-1-karbadekaborát; borán és karborán-komplexvegyületek és sók, mint például dekarborán(14), 7,8-dikarbaundekaborán(13), 2,7-dekarbaundekaborán(13), undekahidrido-7,8-dimetil-7,8-dikarbaundekaborán, dodekahidrido-11-metil-2,7-dikarbaundekaborán, tri(n-butil)-ammónium-undekaborát(14), tri(n-butil)-ammónium-6-karbadokaborát(12), tri(n-butil)-ammónium-7-karbaundekaborát(13), tri(n-butil)-ammónium-7,8-dikarbaundekaborát(12), tri(n-butil)-ammónium-2,9-dikarbaundekaborát(12), tri(n-butil)-ammónium-dodekahidrido-8-metil-7,9-dikarbaundekaborát, tri(n-butil)-ammónium-undekahidrido-8-etil-7,9-dikarbaundekaborát, tri(n-butil)-ammónium-undekahidrido-8-allil-7,9-dikarbaundekaborát, tri(n-butil)-ammónium-undekahidrido-9-trimetil-szilil-7,8-dikarbaundekaborát, tri(n-butil)-ammónium-undekahidrido-4,6-dibróm-7-karbaundekaborát; borán- és karboránsók, mint például 4-karbanonaborán(14), 1,3-dikarbanonaborán(13), 6,9-dikarbadekaborán(14), dodekahidrido-1-fenil-1,3-dikarbanonaborán, dodekahidrido-1-metil-

1,3-dikarbonaborán, undekahidrido-1,3-dimetil-1,3-dikarbonaborán.

Másodlagos vegyületként alkalmazható (6) általános képletű vegyületek például a következő metallo-karbon- és metalloborán-anionsók [amelyekben az anionok ellenionja tri(n-butil)-ammónium-ion]: tri(n-butil)-ammónium-bisz(nonahidrido-1,3-dikarbonaborát)-kobaltát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(undekahidrido-7,8-dikarbaundekaborát)-ferrát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(undekahidrido-7,8-dikarbaundekaborát)-kobaltát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(undekahidrido-7,8-dikarbaundekaborát)-nikkelát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(undekahidrido-7,8-dikarbaundekaborát)-kuprát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(undekahidrido-7,8-dikarbaundekaborató)-aurát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(nonahidrido-7,8-dimetil-7,8-dikarbaundekaborató)-ferrát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(nonahidrido-7,8-dimetil-7,8-dikarbaundekaborató)-kromát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(tribróm-oktahidrido-7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III), tri(n-butil)-ammónium-bisz(dodekahidrido-dikarbododekaborató)-kobaltát(III), bisz[tri(n-butil)-ammónium]-bisz(dodekahidrido-dekaborató)-nikkelát(II), trisz[tri(n-butil)-ammónium]-bisz(undekahidrido-7-karbaundekaborató)-kromát(III), bisz[tri(n-butil)-ammónium]-bisz(undekahidrido-7-karbaundekaborató)-manganát(IV), bisz[tri(n-butil)-ammónium]-bisz(undekahidrido-7-karbaundekaborató)-kobaltát(III), bisz[tri(n-butil)-ammónium]-bisz(undekahidrido-7-karbaundekaborató)-nikkelát(IV).

Másodlagos vegyületként a fentieknek megfelelő foszfónium- és helyettesített foszfóniumsók is alkalmazhatók, a rövidség kedvéért ezek felsorolásától azonban eltekintünk.

Általában a legtöbb, fentiekben felsorolt, elsődleges vegyület alkalmazható a legtöbb, fentiekben felsorolt másodlagos vegyülettel aktív polimerizációs katalizátor létrehozására, fontos azonban, hogy akár a kezdetben képződő fémkation, akár bomlásterméke viszonylag stabil polimerizációs katalizátor legyen. Az is fontos, hogy ammóniumsó alkalmazása esetén a másodlagos vegyület anionja hidrolízissel szemben ellenálló legyen. Ezen túlmenően az is fontos, hogy az elsődleges vegyülethez képest a másodlagos vegyület elegendően savas legyen a szükséges protonátadás elősegítésére. Emellett a fémkomplex bázikussága szintén megfelelő legyen a protonátadás elősegítésére. Bizonyos, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-hafnium-dimetil-vegyületeket alkalmazó metallocénvegyületek azonban ellenállnak a legerősebb Bronsted-savakkal való reakciónak, és ezért nem alkalmazhatók a találmányunk szerinti katalizátor készítmények előállításához.

A találmányunk szerinti aktív katalizátor előállításához úgy kell megválasztani a két vegyületet, hogy az anion monomerrel vagy más, semleges Lewis-bázissal való kicserélődése végbemehessen. Ez elérhető a ciklopentadienil szénatomján vagy az anionon lévő helyettesítő csoportoknak köszönhető szterikus gátlással. Így például a perszénhidrogén-csoporttal helyettesített ciklopentadienil-fém-vegyületek és/vagy terjedelmes,

másodlagos vegyületek alkalmazása általában nem akadályozza meg a kívánt kombináció kialakulását, és általában valóban sokkal labilisabb aniont eredményez. Ezen túlmenően a perszénhidrogén-csoporttal helyettesített ciklopentadienil-csoportokat tartalmazó fémvegyületek (elsődleges vegyületek) sokkal több másodlagos vegyülettel kombinálhatók, mint a helyettesítetlen ciklopentadienil-csoportokat tartalmazó vegyületek. A perszénhidrogén-csoporttal helyettesített ciklopentadienil-csoportot tartalmazó, elsődleges vegyületek általában nagyobb és kisebb anionokat tartalmazó, másodlagos vegyületekkel is hatásosan alkalmazhatók. Mivel azonban a ciklopentadienil-csoporton lévő szubsztitúensek mérete és mennyisége korlátozott, a leghatásosabb katalizátorok a nagyobb anionokat tartalmazó, másodlagos vegyületekkel előállítottak. Ilyenek például a (6) általános képletű vegyületek és az olyan, (5) általános képletű vegyületek, amelyekben  $m$  értéke 5-nél nagyobb. Az (5) általános képletű vegyületek alkalmazása esetén további előnyt jelent, ha  $a+b+c=2$ . Az olyan, másodlagos vegyületek, amelyekben  $a+b+c \geq 4$  páros egész szám, B-H-B-csoportja tovább reagálhat a képződött fémkationnal, és katalitikusan hatástalan vegyület képződést eredményez.

A katalizátor előállítása általában úgy történik, hogy a két vegyületet megfelelő oldószerben reagáltatjuk  $-100$  °C-tól  $300$  °C-ig terjedő hőmérsékleten. A katalizátorok önmagukban vagy kombinációban 2–18 szénatomos  $\alpha$ -olefinek és acetilénszerűen telítetlen monomerek, valamint 4–18 szénatomos diolefinek polimerizációjában alkalmazhatók. A katalizátorok egyéb, telítetlen monomerekkel társított  $\alpha$ -olefinekkel, diolefinekkel és/vagy acetilénszerűen telítetlen monomerek polimerizálására is alkalmazhatók. Az ilyen típusú monomerek a szakterületen jól ismert polimerizációs eljárásokkal polimerizálhatók. Az is előnyös, hogy a katalizátorkomponensekből *in situ* előállítható a katalizátorrendszer, ha a komponenseket közvetlenül a polimerizációs folyamatba visszük, és megfelelő oldószert vagy hígítóanyagot alkalmazunk. Azonban előnyösebb, ha a katalizátort külön műveletben állítjuk elő, és ezt követően visszük be a polimerizációs folyamatba. Annak ellenére, hogy a katalizátor nem tartalmaz foszforvegyületet, a katalizátorkomponensek nedvességre és oxigénre is érzékenyek, ezért kezelésük és szállításuk valamilyen inert atmoszférában, mint például nitrogén-, argon- vagy héliumatmoszférában történik.

Amint azt a fentiekben ismertettük, a találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb katalizátor előállítása megfelelő oldószerben vagy hígítóanyagban történik. Minden olyan oldószer vagy hígítóanyag alkalmazható, amelyeket olefinek polimerizációjában alkalmaznak. Ilyen oldószerek például az egyenes vagy elágazó láncú szénhidrogének, mint például izobután, bután, pentán, hexán, heptán és oktán, gyűrűs és alifás-gyűrűs szénhidrogének, mint például ciklohexán, cikloheptán, metil-ciklohexán, metil-cikloheptán, valamint az aromás vagy alkilcsoporttal helyettesített aromás vegyületek, mint például a benzol, toluol és xilol. A hagyomá-

nyos, Ziegler–Natta típusú polimerizációs katalizátorok előállításánál nem alkalmazott oldószer is alkalmazhatók polimerizációs oldószerként, ilyen oldószer például a klór-benzol, diklór-metán és propil-klorid.

Különösebb elméleti fejtegetések nélkül az a feltételezésünk, hogy ha a találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb katalizátor készítmény előállításánál a két komponenst egyesítjük valamilyen, megfelelő oldószerben vagy hígítóanyagban, a másodlagos vegyület teljes kationja vagy ennek egy része (a proton) egyesül a fémtartalmú (elsődleges) komponens egyik helyettesítő csoportjával. Abban az esetben, ha (1) általános képletű, elsődleges komponenst alkalmazunk, egy semleges vegyület szabadul fel, amely benne marad az oldatban vagy gázként felszabadul. Abban az esetben, ha a másodlagos vegyület kationja valamilyen proton, és a fémtartalmú, elsődleges vegyületben az  $X_1$  vagy az  $X_2$  jelentése valamilyen hidridcsoport, hidrogéngáz szabadulhat fel. Ugyanígy, ha a másodlagos vegyület kationja valamilyen proton, és az  $X_1$  vagy az  $X_2$  jelentése metilcsoport, metángáz szabadulhat fel. Abban az esetben, ha (2), (3) vagy (4) általános képletű vegyületet alkalmazunk, és a fémtartalmú, elsődleges vegyületen egy hidrogén helyettesítő csoport van, általában nem szabadul fel helyettesítő csoport a fémről. A fémtartalmú (elsődleges) vegyület másodlagos vegyülethez viszonyított molaránya előnyösen 1:1 vagy ettől nagyobb. A másodlagos vegyület kationjának konjugált része, ha ez a maradék rész valamilyen, olyan, semleges vegyület lesz, amely oldatban marad, vagy a kationképző fémmel komplexvegyületet alkot. Általában azonban a kationt úgy választjuk meg, hogy fémkationhoz ne kötődjön semleges, konjugált rész, vagy a kötődés gyenge legyen.

Így, amint a konjugált rész térbeli terjedelme növekszik, oldatban marad, és nem zavarja az aktív katalizátort. Abban az esetben például, ha a második vegyület kationja ammóniumion, ez az ion hidrogénatomot szabadít fel, amely azután olyan módon reagál, mint amikor a hidrogénatom volt a kation, és gázalakú hidrogén, metán vagy hasonló anyag keletkezik, és a kation konjugált része ammónia lesz. Ehhez hasonlóan, ha a másodlagos vegyület kationja szénhidrogénnel helyettesített, legalább egy hidrogénatomot tartalmazó – mint az a találmány szempontjából fontos –, ammóniumion, a hidrogén éppen úgy reagál, mint amikor a hidrogén a kation és a kation konjugált része valamilyen amin. Abban az esetben, ha a másodlagos vegyület kationja legalább egy protont tartalmazó – mint az a találmány szempontjából fontos –, szénhidrogénnel helyettesített foszfóniumion, a kation konjugált része foszfin lesz.

Feltételezzük, hogy ha a fémtartalmú (elsődleges) vegyületet reagáltatjuk a másodlagos vegyülettel, a másodlagos vegyületben eredetileg lévő, nem koordináló anion egyesül az alakilag 3 koordinációs számú és +4 vegyértékű fémkationnal vagy bomlástermékével, és stabilizálja azt. A kation és az anion addig marad együtt, amíg adott esetben egy vagy több, egyéb mono-

mert tartalmazó, egy vagy több olefinnel, diolefinnel és/vagy egyéb acetilénszerűen telítetlen monomerrel érintkezésbe lép. A fentiekben ismertetetteknek megfelelően, a másodlagos vegyületben lévő anion megfelelően labilis kell, hogy legyen, hogy a polimerizálás elősegítésére lehetővé tegye az olefinnel, diolefinnel vagy acetilénszerűen telítetlen monomerrel való gyors helycserét.

A fentiekben ismertetetteknek megfelelően a legtöbb, fentiekben felsorolt elsődleges vegyület olyan módon egyesíthető a legtöbb, fentiekben felsorolt másodlagos vegyülettel, hogy aktív, elsősorban polimerizációs katalizátor képződik. A keletkező aktív katalizátorok stabilitása azonban nem mindig megfelelő a szétválasztásukhoz, és az ezt követő azonosításukhoz. Ezen túlmenően, annak ellenére, hogy a legtöbb, kezdetben képződött fémkation viszonylag stabil, az a tapasztalat, hogy a kezdetben képződött fémkation felbomolhat, és a bomlás következtében aktív polimerizációs katalizátorok és katalitikusan hatástalan vegyületek keletkeznek. A legtöbb bomlástermék azonban katalitikusan aktív. Feltételezzük, hogy a szét nem választott, aktív bomlástermékeket tartalmazó katalizátorok ugyanolyan katalizátor tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a szétválasztott katalizátorok, vagy legalább is megtartják a katalizátorként való viselkedéshez lényeges szerkezetüket, például a reakcióképes fém–szén kötést.

Azt is feltételezzük, hogy a ciklopentadienil gyűrűn lévő helyettesítő csoportok természete és kiterjedése meghatározza az aktív polimerizációs katalizátor keletkezéséhez szükséges stabilizáló anion méretét. Ezzel kapcsolatban feltételezzük, hogy a metallocén kationban lévő ciklopentadienil-csoporton lévő helyettesítő csoportok számának 5-től 0-ig tartó csökkenésével az adott anion fokozottan kevésbé lesz labilis. Ezért azt javasoljuk, hogy amilyen mértékben csökken a metallocén kationban lévő ciklopentadienil-csoporton lévő helyettesítő csoportok száma, annál nagyobb vagy kevésbé reakcióképes aniont alkalmazunk a labilitás és a minél aktívabb katalizátor képződés biztosítására.

A fentiekben ismertetett, stabil, izolálható és olefin polimerizációs katalizátorként alkalmazható katalizátorokat úgy készíthetünk, ha bisz(permetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt reagáltatunk 7,8-dikarbaundekaborát(12)-vel vagy 7,8-dikarbaundekaborán(13)-mal. Stabil, izolálható olefin polimerizációs katalizátort úgy is előállíthatunk, ha bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkóniumot reagáltatunk 7,8-dikarbaundekaborán(13)-nal. Mindegyik esetben úgy készítjük a stabil, polimerizációs katalizátort, hogy a reagenseket megfelelő oldószerbe vagy hígítóanyagba tesszük – 100 °C-tól 300 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

Tapasztalataink alapján feltételezzük, hogy izolálható és polimerizációs katalizátorként alkalmazható katalizátort úgy is előállíthatunk, hogy bisz(perszénhidrogénnel helyettesített ciklopentadienil)-fém-vegyületet reagáltatunk egy vagy több, fent ismertetett, másodlagos vegyülettel. Hasonlóan aktív, de nem izolált, találmányunk szerinti polimerizációs katalizátort

úgy is előállíthatunk, ha olyan bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyületet, amely ciklopentadienil gyűrűnként 5-nél kevesebb szénhidrogén helyettesítő csoportot tartalmaz, reagáltatunk proton leadásra képes kationt és a metallocén kationt stabilizálni képes, elsősorban nagyobb aniont tartalmazó, olyan megfelelő, másodlagos vegyülettel, amely elegendően labilis, hogy a polimerizáció folyamán olefinnel, diolefinnel vagy acetilényszerűen telítetlen monomerrel helyet cseréljen.

A feltehetően bekövetkező kémiai reakciókat az (A), (B), (C) és (D) reakcióvázlat segítségével mutatjuk be.

A fentiekben bemutatott, (A), (B), (C) és (D) reakcióvázlatokban szereplő, kiindulási vegyületek rendre megegyeznek az (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületekkel. B' jelentése a fentiek szerinti (5) és (6) általános képletű vegyületekben lévő, kompatibilis ion. Mind a négy csoportba tartozó metallocén N,N-dimetil-anilin-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-tal való reakcióját  $^1\text{H-NMR}$  vagy  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroszkópián, oldatban vizsgáltuk. Mind a négy esetben rendre a fenti reakcióvázlatban ismertetett termékeket azonosítottuk.

A találmányunk szerinti, stabil, izolálható katalizátor az oldószertől elválasztható, és felhasználásig tárolható. Az el nem választott katalizátorokat azonban az olefin polimerizációs eljárásban való felhasználásukig oldatban kell tartani. Bármelyik, találmányunk szerinti katalizátort tarthatjuk oldatban a felhasználásig, de a készítés után azonnal is felhasználhatjuk polimerizációs katalizátorként. Ezen túlmenően, amint azt a fentiekben ismertettük, a katalizátorokat in situ is előállíthatjuk úgy, hogy a komponenseket külön-külön visszük a polimerizációs edénybe, majd ott érintkeztetjük és reagáltatjuk a találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb minőségű katalizátor előállítására.

Amint azt a fentiekben ismertettük, a találmányunk szerinti, korábbiaknál jobb minőségű katalizátor önmagában vagy egyéb olefinekkel és/vagy egyéb, telítetlen monomerekkel kombinálva alkalmazott olefinek, diolefinek és/vagy acetilényszerűen telítetlen monomerek polimerizálására alkalmazható. A polimerizációs körülmények azonosak a hagyományos Ziegler-Natta katalizátornál alkalmazott körülményekkel. A találmányunk szerinti polimerizációs eljárással előállított polimerek molekulatömege a katalizátorkoncentráció, a polimerizációs hőmérséklet és nyomás függvénye. A találmányunk szerinti katalizátorok alkalmazásával, ha a polimerizálás hidrogén vagy egyéb lánclezárószerteljesen mentes atmoszférában megy végbe, láncvégi telítetlenséget tartalmazó polimereket nyerünk.

A találmányunk szerinti katalizátor segítségével előállított polimer termék természetesen nem tartalmaz olyan nyomelemeket, például alumíniumot, magnéziumot vagy klórt, amelyet a Ziegler-Natta típusú katalizátorokkal előállított polimerek tartalmaznak. Ennek következtében a találmányunk szerinti katalizátorral előállított polimer termékek általában szélesebb körben alkalmazhatók, mint a Ziegler-Natta típusú, fém-alkilt,

például alumínium-alkilt tartalmazó katalizátorokkal előállított termékek.

A találmányunk szerinti katalizátor előnyösen úgy állítható elő, hogy olyan, IVB fémet tartalmazó bisz(ciklopentadienil)-vegyületet, a legelőnyösebben bisz(ciklopentadienil)-cirkónium- vagy bisz(ciklopentadienil)-hafnium-vegyületet, amely két, egymástól független, adott esetben helyettesített ciklopentadienil-csoportot és két, alacsonyabb szénatomszámú alkil helyettesítő csoportot vagy két hidridcsoportot tartalmaz, a következő vegyületek valamelyikével reagáltatunk:

1) olyan, (7) általános képletű borán- vagy karborán-anion triszubsztituált ammóniumsójával, amelyben: B, C és H jelentése rendre bór-, szén- és hidrogén-atom;

ax értéke 0 vagy 1;

cx értéke 1 vagy 2;

ax+cx = 2; és

bx értéke 10-től 12-ig terjedő egész szám;

2) olyan, (8) általános képletű borán- vagy karborán-anion triszubsztituált ammóniumsójával vagy valamilyen, olyan semleges borán- vagy karborán-vegyülettel, amelyekben:

B, C és H jelentése rendre bór-, szén- és hidrogén-atom;

ay értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;

by értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám;

cy értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám;

ay+by+cy = 4; és

my értéke 9-től 18-ig terjedő egész szám;

3) olyan, (9) általános képletű metallaborán- vagy metallakarborán-anion triszubsztituált ammóniumsójával, amelyben:

B, C, H és MZ jelentése rendre bór-, szén-, hidrogén- és átmenetifém-atom;

n értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;

bz értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;

cz értéke 2 vagy 3;

mz értéke 9-től 11-ig terjedő egész szám;

az+bz+cz = 4; és

nz és dz értéke rendre 2+2 vagy 3+1.

Az ammóniumkation három helyettesítő csoportja egymástól függetlenül kevés szénatomos alkilcsoport- vagy 6–10 szénatomos arilcsoport. A „kevés szénatomos alkil” kifejezés 1–4 szénatomot jelent.

Az olyan, találmányunk szerinti, legelőnyösebb katalizátort, amelyben (7) általános képletű aniont alkalmazunk, a legelőnyösebben úgy állítjuk elő, hogy bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt tri(n-butyl)-ammónium-1-karbaundekaboráttal reagáltatunk.

Az olyan, találmányunk szerinti, legelőnyösebb katalizátort, amely (8) általános képletű aniont alkalmazunk, a legelőnyösebben úgy állítjuk elő, hogy bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt 7,8-dikarbaundekaborán(13)-al reagáltatunk.

Az olyan, találmányunk szerinti, legelőnyösebb katalizátort, amelyben (9) általános képletű aniont alkalmazunk, a legelőnyösebben úgy állítjuk elő, hogy bisz(ciklopentadienil)-cirkónium- vagy hafnium-dime-



tilt N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaboráto)-kobaltát(III)-tal reagáltatunk. A találmányunk szerinti előnyös katalizátor készítményt úgy állítjuk elő, hogy a katalizátor előállításához szükséges, két komponenst 0–100 °C hőmérsékleten reagáltatjuk. A reagáltatást előnyösen valamilyen aromás szénhidrogén oldószerben, a legelőnyösebben toluolban végezzük.

A találmányunk szerinti előnyös katalizátorok előállításához szükséges tartózkodási idő 10 másodperctől 60 percig terjed.

A találmányunk szerinti, legelőnyösebb katalizátort közvetlenül az előállítás után használjuk fel 2–8 szénatomos olefin, elsősorban etilén és propilén, a legelőnyösebben etilén polimerizálására. A polimerizálást 0–100 °C hőmérsékleten és 1–33×10<sup>5</sup> Pa nyomáson végezzük. A monomerek polimerizációs körülmények közötti tartózkodási ideje 1–60 perc, és az alkalmazott katalizátor koncentráció 1 liter oldószerre vagy hígítóanyagra számolva 10<sup>-5</sup>–10<sup>-1</sup> mól.

A következő példák találmányunk részletesebb bemutatására szolgálnak a találmány terjedelmének korlátozása nélkül.

Azokban a példákban, amelyekben az aktív katalizátort elválasztottuk, és azonosítottuk, az elemzést szilárdfázisú <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópián és oldat <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópián végezzük.

#### 1. példa

*Bisz(pentametil-ciklopentadienil)-metil-(dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium-katalizátor előállítása*

1,0 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt elegyítettünk 50 ml toluollal, majd 0,82 g tri(n-butyl)-ammónium-7,8-dikarbaundekaborát(12)-t adtunk hozzá. Az elegyet kevertük szobahőmérsékleten 30 percig, majd az oldószert bepárooltuk eredeti térfogatának felére, és zavarosodásig pentánt adtunk hozzá. Ezután egy éjszakán át –20 °C-on hűtöttük, a keletkezett, sárga, szilárd anyagot leszűrtük, pentánnal mostuk, és szárítottuk. Így 0,75 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-metil-dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium aktív, olefin polimerizációs katalizátort kaptunk.

#### 2. példa

*Bisz(pentametil-ciklopentadienil)-metil-(dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium-katalizátor előállítása*

1,2 g bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt feloldottunk 100 ml pentánban, majd hozzácsepegtettünk 5 ml toluolban oldva 0,38 g 7,8-dikarbaundekaborán(13)-t. Az oldatból élénksárga, szilárd anyag vált ki. A szilárd anyagot 30 perc múlva leszűrtük, pentánnal mostuk, és szárítottuk. Így 0,95 g, az 1. példában előállított vegyületnek megfelelő, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-metil-dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium aktív, olefin polimerizációs katalizátort kaptunk.

#### 3. példa

*Bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-metil-(dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium-katalizátor előállítása*

0,425 g bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt feloldottunk 60 ml pentánban, és hozzácsepegtettünk 5 ml toluolban oldva 0,125 g 7,8-dikarbaundekaborán(13)-t. Az oldatból élénksárga csapadék vált ki. A szilárd anyagot 30 perc múlva leszűrtük, pentánnal mostuk és szárítottuk. Így 0,502 g bisz(etil-tetrametil-ciklopentadienil)-metil-(dodekahidrido-7,8-dikarbaundekaboráto)-cirkónium aktív olefin polimerizációs katalizátort kaptunk.

#### 4. példa

*Lineáris polietilén előállítása*

A 2. példában előállított katalizátor egy részével etilén polimerizálást végeztünk úgy, hogy 50 mg katalizátort 100 ml toluolban oldottunk, majd a katalizátor oldatot egy előzőleg nitrogéngázzal átfúvatott, keverővel ellátott 1 literes, saválló acél autoklávba tettük nitrogén atmoszférába. Ezután az autoklávot 20 bar túlnyomású etilénnel nyomás alá helyeztük, és 60 °C-on kevertük.

A reaktort 30 perc múlva lefúvattuk, és kinyitottuk. Így 22,95 g lineáris polietilént kaptunk.

#### 5. példa

*Lineáris polietilén előállítása*

A 3. példában előállított katalizátorral etilén polimerizálást végeztünk. 50 mg katalizátort 100 ml toluolban oldottuk, és egy előzőleg nitrogéngázzal átfúvatott, keverővel ellátott, saválló autoklávba tettük nitrogénatmoszférába. Ezután az autoklávot 28,5×10<sup>5</sup> Pa túlnyomású etilénnel nyomás alá helyeztük, és 40 °C hőmérsékleten kevertük. A reaktort egy óra múlva lefúvattuk, és kinyitottuk. Így 74,6 g lineáris polietilént kaptunk.

#### 6. példa

*Lineáris polietilén előállítás*

A 3. példában előállított katalizátorral etilén polimerizálást végeztünk. 75 mg katalizátort 100 ml klórbenzolban oldottunk, majd a katalizátor oldatot egy előzőleg nitrogéngázzal átfúvatott, keverővel ellátott, 1 literes, saválló acél autoklávba tettük nitrogénatmoszférában. Az autoklávot ezután 10,5×10<sup>5</sup> Pa túlnyomású etilénnel nyomás alá helyeztük, és 40 °C hőmérsékleten kevertük. A reaktort 20 perc múlva lefúvattuk, és kinyitottuk. Így 3,3 g lineáris polietilént kaptunk.

#### 7. példa

*Polietilén előállítás*

Etilén polimerizálást végeztünk *in situ* előállított, aktív katalizátorral 80 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 35 g 1,2-dikarbaundekaborán(13)-t feloldottunk 20 ml diklór-etánban. Ezután az oldaton etilént buborékoltattunk keresztül atmoszferikus nyomáson, majd a szuszpenziót feleslegben al-

kalmazott mennyiségű etanolba öntöttük. A képződött polietilént leszűrtük, vízzel és acetonnal mostuk, majd szárítottuk. Így 1,6 g polietilént kaptunk.

#### 8. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort állítottunk elő úgy, hogy 46 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt reagáltattunk 22 mg oktadekarbonánnal 5 ml toluolban. A reakció nagy mennyiségű gázfelszabadulással járt.

Az oldaton ezután 1 percen keresztül etilént vezetünk át, az oldat felforrósodott. Az ampullát kinyitottuk, és a polimer kicsapására acetont adtunk hozzá. A polimert leszűrtük, acetonnal mostuk, és szárítottuk. Így 0,32 g polimert kaptunk.

#### 9. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy szérumdugós gömblombikban 40 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt reagáltattunk 30 mg tri(n-butil)-ammónium-tridekahidrido-7-karbaundekaboráttal 50 ml toluolban. Az oldat színe színtelenről narancssárgára változott. Az oldaton ezután 1 percen keresztül etilént vezetünk át, az oldat felforrósodott, és polimer vált ki belőle.

#### 10. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy NMR vizsgálócsőben 50 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 40 mg tri(n-butil)-ammónium-1-karbadekaborátot reagáltattunk 1 ml hexadeuteriobenzolban.

A kiindulási anyagok eltűnését  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkóppal figyeltük, majd az anyagok eltűnése után etilént injektáltunk az NMR csőbe. Az oldatból szilárd polimer vált ki.

#### 11. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy NMR vizsgálócsőben 100 mg bisz[1,3-bisz(trimetil-szilil)-ciklopentadienil]-cirkónium-dimetilt és 60 mg tri(n-butil)-ammónium-1-karbadekaborátot reagáltattunk 1 ml hexadeuteriobenzolban.

A kiindulási anyagok eltűnését  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkóppal figyeltük, majd az anyagok eltűnése után etilént injektáltunk az NMR csőbe. Az oldatból szilárd polimer vált ki.

#### 12. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy NMR vizsgálócsőben 100 mg (pentametil-ciklopentadienil)-[1,3-bisz(trimetil-szilil)-ciklopentadienil]-cirkónium-dimetilt és 70 g tri(n-butil)-ammónium-1-karbadekaborátot reagáltattunk 1 ml hexadeuteriobenzolban. A kiindulási anyagok eltűnését  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkóppal figyeltük, és amikor az összes, kiindulási cirkónium vegyület eltűnt az oldatból, etilént vezetünk a csőbe. Az oldatból szilárd polimer vált ki.

5

#### 13. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 80 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 50 mg bisz [tri(n-butil)-ammónium]-dodekaborátot szuszpendáltunk 7 ml toluolban egy szérumdugós ampullában. A szuszpenzió színe keverés után színtelenről sárgászöldre változott. Ezután az oldaton 30 másodpercen keresztül etilént buborékolattunk át, és így fehér polimer képződött, miközben az oldat felmelegedett. Az ampullát felnyitottuk, és a polimert etanollal kicsaptuk.

Így 0,13 g polimert kaptunk.

#### 14. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 45 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 30 mg tri(n-butil)-ammónium-undekahidrido-1-karbaundekaborátot reagáltattunk 5 ml toluolban, szérumdugós ampullában. Az oldat színe színtelenről sárgára változott. Ezután az oldaton 30 másodpercen keresztül etilént vezetünk át, az oldat felforrósodott, és polimer vált ki.

30

#### 15. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 80 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 90 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborát)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 5 ml toluolban, szérumdugós ampullában. Az oldat színe gázfejlődés közben narancsosibolyára változott. Ezután az oldaton 30 másodpercen keresztül etilént vezetünk át, az oldat színe sötétibolyára változott, nagy mennyiségű hó szabadult fel, és az oldat viszkózussá vált. Az ampullát felnyitottuk, és a szilárd anyagot etanollal csaptuk ki. A kapott szilárd anyagot mostuk 10%-os, vizes nátrium-hidroxid oldattal, etanollal, acetonnal és hexánnal. Így 0,41 g polietilént kaptunk.

35

40

#### 16. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 40 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 45 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborát)-ferrát(III)-t reagáltattunk 10 ml toluolban, szérumdugós ampullában. Ezután etilént vezetünk át az oldaton, az oldat felforrósodása közben polimer keletkezett. Az ampullát felnyitottuk, tartalmát acetonnal hígítottuk, majd leszűrtük, és szárítottuk. Ily módon 0,33 g polimert kaptunk.

45

50

#### 17. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy

40 mg bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 45 mg tri(n-butil)-ammónium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-nikkelát(III)-t reagáltattunk 30 ml toluolban, szérumdugós gömblombikban. Ezután etilént vezettünk át a lombikon 1 percig. Az oldat felforrósodása közben polimer csapódott ki. A lombikot kinyitottuk, tartalmát acetonnal hígítottuk. A szilárd polimert leszűrtük, acetonnal mostuk, és szárítottuk.

Ily módon 0,48 g polimert kaptunk.

#### 18. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 100 mg bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dihidridet és 180 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t szuszpendáltunk 100 ml toluolban, egy 250 ml-es, gumidugóval lezárt gömblombikban. Ezután etilént vezettünk át az oldaton 10 percig.

A lombikot kinyitottuk, tartalmát hexánba öntöttük, leszűrtük, és megszáritottuk. Ily módon 2,98 g polimert kaptunk.

#### 19. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 105 mg bisz[1,3-bisz(trimetil-szilil)-ciklopentadienil]-cirkónium-dimetilt és 90 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t szuszpendáltunk 50 ml toluolban, 100 ml-es, gumidugóval lezárt gömblombikban. Ezután etilént vezettünk át az oldaton 10 percig. A lombikot felnyitottuk, tartalmát etanolba öntöttük, és bepároltuk. Ily módon 2,7 g polimert kaptunk.

#### 20. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 50 mg bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 90 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 100 ml toluolban, 100 ml-es, gumidugóval lezárt gömblombikban. Ezután etilént vezettünk át az oldaton, egy percig nem volt reakció, majd erőteljes zavarosodás volt megfigyelhető. A lombikot 10 perc múlva kinyitottuk, tartalmát etanollal hígítottuk, és bepároltuk. Így 1,9 g polimert kaptunk.

#### 21. példa

##### *Lineáris polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 90 mg bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és 90 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk, 50 ml toluolban, gumidugóval lezárt gömblombikban. Ezután etilént vezettünk át az oldaton, 30 másodperc múlva erőteljes zavarosodás volt megfigyelhető, és az oldat felforrósodott.

Az oldatot 10 perc múlva acetona öntöttük, a

kapott polimert leszűrtük, és megszáritottuk. Így 2,2 g lineáris polietilént kaptunk.

#### 22. példa

##### *Lineáris polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 50 mg bisz(trimetil-szilil-ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és 45 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 5 ml toluolban, szérumdugós ampullában. Ezután etilént vezettünk keresztül az oldaton, az oldat felmelegedése közben polimer képződött. Az ampullát 1 perc múlva felnyitottuk, tartalmát acetonnal hígítottuk, és leszűrtük. Így 0,35 g lineáris polietilént kaptunk.

#### 23. példa

##### *Etilén és butén-1 kopolimer előállítás*

1 literes, saválló autoklávot nitrogénnel átfúvatunk, majd nitrogénatmoszférában 400 ml, víz- és oxigénmentes toluolt és 35 ml toluolban *in situ* előállított 50 mg bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és 45 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III) katalizátort tettünk bele.

Ezután 200 ml butén-1-t vezettünk az autoklávba, és 8,5 bar etilén bevezetésével nyomás alá helyeztük. Az autokláv tartalmát 50 °C hőmérsékleten 30 percig kevertük, majd lehűttük, és lefúvattuk. Az autokláv tartalmát ezután levegő bevezetésével szárítottuk. Így 44,7 g, 117 °C olvadáspontú polimert kaptunk. A polimer infravörös elemzése 1000 szénatomonként 17 etilén elágazást mutatott ki.

#### 24. példa

##### *Etilén és butén-1 kopolimer előállítás*

1 literes, saválló autoklávot nitrogénnel átfúvatunk, majd nitrogén atmoszférában 400 ml, víz- és oxigénmentes toluolt és 50 ml toluolban oldva 70 mg bisz-(ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és 45 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III) katalizátort tettünk bele. Ezután 200 ml butén-1-t vezettünk az autoklávba, és 8,5 bar etilén bevezetésével nyomás alá helyeztük. Az autokláv tartalmát ezután 50 °C hőmérsékleten kevertük 20 percig, majd lehűttük, és lefúvattuk, majd levegő bevezetésével szárítottuk. Így 75,1 g 109 °C olvadáspontú polimert kaptunk. A polimer infravörös elemzése 1000 szénatomonként 29 elágazást mutatott ki.

#### 25. példa

##### *Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort állítottunk elő úgy, hogy 66 mg 1-bisz(ciklopentadienil)-titán-3-dimetil-sziliciklobutént és 88 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 25 ml toluolban, szérumdugós gömblombikban. Ezután etilént vezettünk be az oldatba, és az oldat megsötétedett. A lombikot 10 perc múlva kinyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott polimert leszűrtük, etanollal és acetonnal mostuk, majd szárítottuk. Így 0,09 g polietilént kaptunk.

## 26. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 61 mg 1-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-3-dimetil-szilaciklobutánt és 87 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 20 ml toluolban, szérumdugós gömblombikban. Ezután etilént vezetünk át az oldaton, és az oldat felmelegedése közben polimer vált ki. Az edényt 10 perc múlva felnyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A csapadékot leszűrjük, etanollal mostuk, és megszáritottuk. Így 1,41 g polietilént kaptunk.

## 27. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 82 mg 1-bisz(ciklopentadienil)-hafnium-3-dimetil-szilaciklobutánt és 88 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 20 ml toluolban, szérumdugós gömblombikban. Ezután etilént vezetünk át az oldaton keresztül, és az oldat felmelegedése közben polimer vált ki. A lombikot 5 perc múlva felnyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott polimert leszűrjük, etanollal mostuk, és szárítottuk. Így 1,54 g polietilént kaptunk.

## 28. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 67 mg bisz(ciklopentadienil)cirkónium-(2,3-dimetil)-1,3-butadiént és 88 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 50 ml toluolban, szérumdugós lombikban. Ezután etilént vezetünk át az oldaton, és az oldat fokozatosan felmelegedett. A lombikot 15 perc múlva kinyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott polimert leszűrjük, etanollal mostuk és szárítottuk. Így módon 1,67 g polimert kaptunk.

## 29. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 40 mg bisz(ciklopentadienil)-hafnium-(2,3-dimetil)-1,3-butadiént és 4,3 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 50 ml toluolban, szérumdugós lombikban. Ezután etilént vezetünk át az oldaton, amely 30 másodperc múlva zavaros lett. A lombikot 20 perc múlva kinyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott, szilárd polimert leszűrjük, és megszáritottuk. Így 0,43 g polietilént kaptunk.

## 30. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 55 mg (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-eta<sup>1</sup>-metilén-eta<sup>5</sup>-ciklopentadienil)-cirkónium-fenilt és 45 mg N,N-dimetilanilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 20 ml toluolban, szérumdugós gömblombikban. Ezután etilént vezet-

tünk az oldaton keresztül, amelynek hatására majdnem azonnal polimer képződött, és nagy mennyiségű hő fejlődött. A lombikot 5 perc múlva kinyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott csapadékot leszűrjük, acetonnal mostuk és szárítottuk. Így módon 0,55 g polietilént kaptunk.

## 31. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 80 mg (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-ciklopentadienil-metilén)-hafnium-benzilt és 60 mg N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 50 ml toluolban, szérumdugós lombikban. Ezután 10 percen keresztül etilént vezetünk az oldaton át. Az oldat felmelegedése közben polimer vált ki. A lombikot kinyitottuk, és tartalmát etanollal hígítottuk. A kapott, szilárd polimert leszűrjük, acetonnal mostuk, és szárítottuk. Így 0,92 g polietilént kaptunk.

## 32. példa

*Polietilén előállítás*

Először aktív katalizátort készítettünk úgy, hogy 0,42 g bisz(trimetil-szilil-ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és 0,08 g N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborató)-kobaltát(III)-t reagáltattunk 10 ml toluolban. Az oldat 0,4 ml-ét 3000 bar nyomású izopárral olyan autoklávba injektáltuk, amelyet etilénnel 1500 bar nyomás alá helyeztünk, és az autoklávot felmelegítettük 150 °C hőmérsékletre. Az autokláv tartalmát 5 perc múlva leengedtük. Így 2,1 g tömegű, 14 400 tömeg szerinti átlagos molekulatömeg-eloszlású és 2,9 molekulatömeg-eloszlású, lineáris polietilént kaptunk.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olefinek, diolefinek vagy acetilénkötést tartalmazó monomerek polimerizációjánál alkalmazható katalizátorok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy oldószerben vagy hígítószerben legalább 1:1 mól-arányban elsődleges vegyületként legalább egy (1), (2), (3) vagy (4) általános képletű bisz(ciklopentadienil)-származékot – a képletben
- M jelentése hafnium, cirkónium vagy titán,  
 A–Cp jelentése (Cp) (Cp\*) vagy Cp–A'–Cp\* képletű csoport, ahol (Cp) és (Cp\*) jelentése egymástól függetlenül, adott esetben 1–6 szénatomos alkil- vagy IVA csoport-beli elemet tartalmazó 1–6 szénatomos alkilsoporttal szubsztituált ciklopentadienil-csoport,  
 és A' jelentése kovalenskötésű IVA csoportba tartozó elemet tartalmazó hídképző csoport,
- L jelentése 2–8 szénatomos olefin-, diolefin- vagy arincsoport,  
 X<sub>1</sub> és X<sub>2</sub> jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos aril-csoport,

$X'_1$  és  $X'_2$  együttesen a fématomhoz kapcsolódva 2–8 szénatomos és Si-ot tartalmazó gyűrűt alkot, és

R jelentése 1–6 szénatomos alkil- vagy 6–10 szénatomos arilcsoport –

másodlagos vegyületként (5) és/vagy (6) általános képletű vegyülettel reagáltatunk –, amely (5) általános képletben

$L'$ -H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelyben legfeljebb három hidrogénatom 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium- vagy olyan, helyettesített foszfónium-csoport, amelyben legfeljebb 3 hidrogénatom 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

B és C jelentése bór- és szénatom;

$X$ ,  $X'$  és  $X''$  jelentése egymástól függetlenül hidridcsoport, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 6–10 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

a és b értéke  $\geq 0$  egész szám;

c értéke  $\geq 1$  egész szám;

$a+b+c$  értéke 2-től 8-ig terjedő páros egész szám;

m értéke 5–22 egész szám;

és amely (6) általános képletben

$L'$ -H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelyben legfeljebb három hidrogénatom 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium- vagy olyan, helyettesített foszfónium-csoport, amelyben legfeljebb 3 hidrogénatom 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

szénhidrogénnel vagy helyettesített szénhidrogénnel helyettesített;

B, C, M és H jelentése rendre bór-, szén-, átmenetifém- és hidrogénatom;

$X_3$ ,  $X_4$  és  $X_5$  jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoport;

$a'$  és  $b'$  értéke egymástól függetlenül  $\geq 0$  egész szám;

$c'$  értéke  $\geq 2$  egész szám;

$a'+b'+c'$  értéke 4-től 8-ig terjedő, páros egész szám;

$m'$  értéke 6-tól 12-ig terjedő egész szám;

n értéke a  $2c'-n = d$  feltételt kielégítő egész szám; és d értéke  $\geq 1$  egész szám;

a reakcióban közvetlen terméként vagy egy vagy több közvetlen termék bomlástermékeként nyert aktív katalizátort ismert módon kinyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagáltatást  $-100$  °C– $300$  °C hőmérséklettartományban és  $0$ – $3200 \times 10^5$  Pa nyomástartományban végezzük.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként olyan

(10) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben

$L'$ -H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium-csoport, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

B, C és H jelentése rendre bór-, szén- és hidrogénatom;

ax értéke 0 vagy 1;

cx értéke 2 vagy 1;

15 ax+cx = 2; és

bx értéke 10–12 egész szám.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként bisz[tri(n-butil)-ammónium-dodekaborátot vagy tri(n-butil)-ammónium-1-karbaundeka- vagy 1-karbadodekaborátot és elsődleges vegyületként bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt, (pentametil-ciklopentadienil)-(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt vagy [1,3-bisz(trimetil-szilil)-ciklopentadienil]-cirkónium-dimetilt alkalmazunk.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként olyan, (11) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben

$L'$ -H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium-csoport, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1–6 szénatomos alkil-, 6–10 szénatomos aril- vagy 1–6 szénatomos alkil- 6–10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;

B, C és H jelentése rendre bór-, szén- vagy hidrogénatom;

ay értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;

by értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám;

cy értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám;

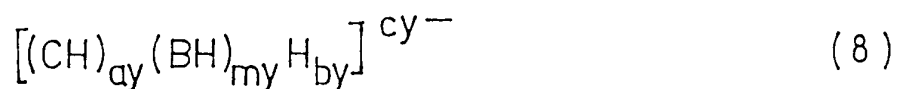
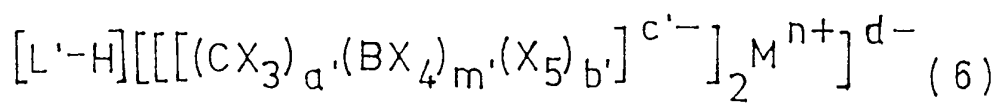
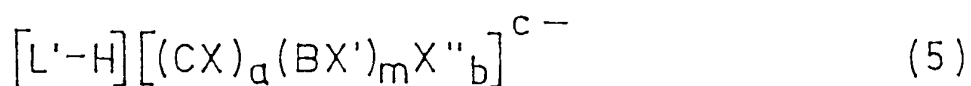
ay+by+cy = 3; és

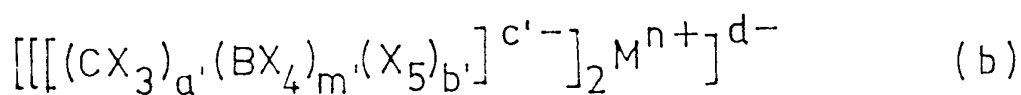
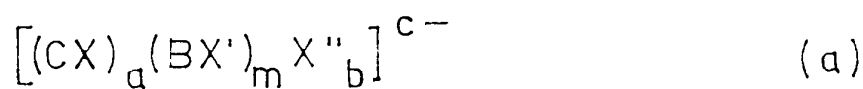
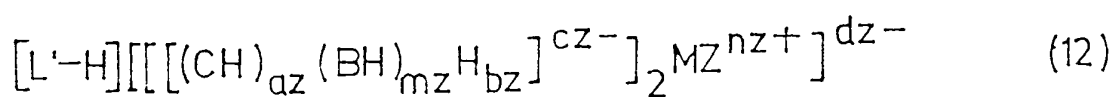
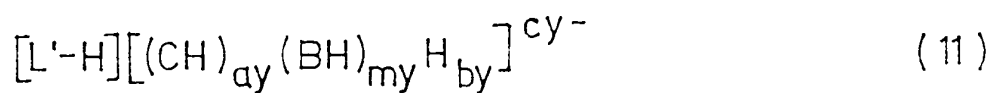
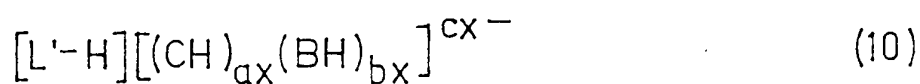
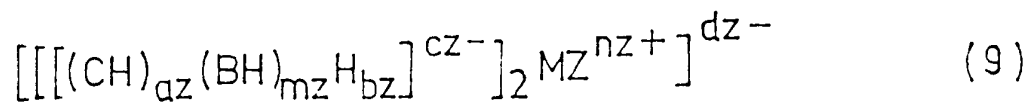
45 my értéke 9-től 18-ig terjedő egész szám.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként tri(n-butil)-ammónium-7,8-dikarbaundekaborátot vagy tri(n-butil)-ammónium-tridekahidrido-7-karbaundekaborátot és elsődleges vegyületként előnyösen bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt és/vagy, abban az esetben, ha  $L'$ -H jelentése hidrogénkation, előnyösen 7,8-dikarbaundekaborán(13)- vagy oktadekaborán(22)-vegyületet vagy elsődleges vegyületként adott esetben bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt vagy bisz(etil-tetrametilciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt alkalmazunk.

7. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként olyan, (12) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben,

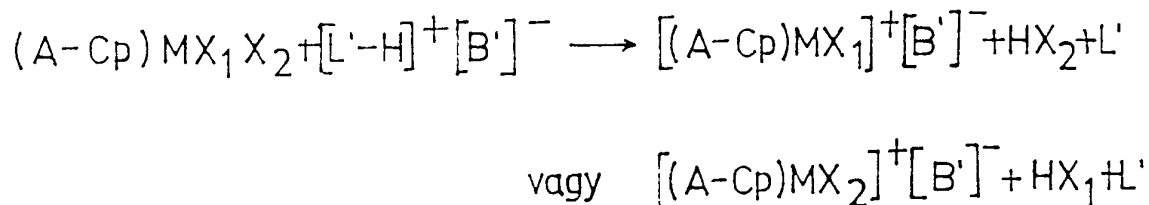
- L'-H jelentése hidrogén-, ammónium- vagy olyan, helyettesített ammóniumkation, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített, foszfónium-csoport, amelynek legfeljebb 3 hidrogénatomja 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril- vagy 1-6 szénatomos alkil- 6-10 szénatomos arilcsoporttal helyettesített;
- B, C, H és MZ jelentése rendre bór-, szén-, hidrogén- és átmenetifém-atom;
- az értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;
- bz értéke 0-tól 2-ig terjedő egész szám;
- cz értéke 2 vagy 3;
- mz értéke 9-től 11-ig terjedő egész szám;
- az+bz+cz = 4; és
- nz és dz értéke rendre 2+2 vagy 3+1.
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy másodlagos vegyületként N,N-dimetil-anilinium-bisz(undekahidrid-7,8-dikarbaundekaboráto)-kobaltát (III)-t és/vagy elsődleges vegyületként 1-bisz(ciklopentadienil)-titán-3-dimetil-szilaciklobután, 1-bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-3-dimetil-szilaciklobutánt, és 1-bisz(ciklopentadienil)-hafnium-3-dimetil-szilaciklobutánt, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-5 (2,3-dimetil-1,3-butadién)-t, bisz(ciklopentadienil)-hafnium-(2,3-dimetil-1,3-butadién)-t, (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-ciklopentadienil-metilén)-cirkónium-fenilt és (pentametil-ciklopentadienil)-(tetrametil-ciklopentadienil-metilén)-hafnium-benzilt alkalmazunk; vagy abban az esetben, ha a másodlagos vegyület N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaborát)-nikkelát(III) és N,N-dimetil-anilinium-bisz(7,8-dikarbaundekaboráto)-ferrát(III), elsődleges vegyületként bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetilt alkalmazunk.
9. Eljárás 2-8 szénatomos olefinek, diolefinek és/vagy acetilénkötetést tartalmazó monomerek polimerizálására vagy kopolimerizálására, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációnál valamely, az 1. igénypont szerinti eljárással, adott esetben *in situ*, előállított ionpár formájú katalizátort alkalmazunk.
- 20



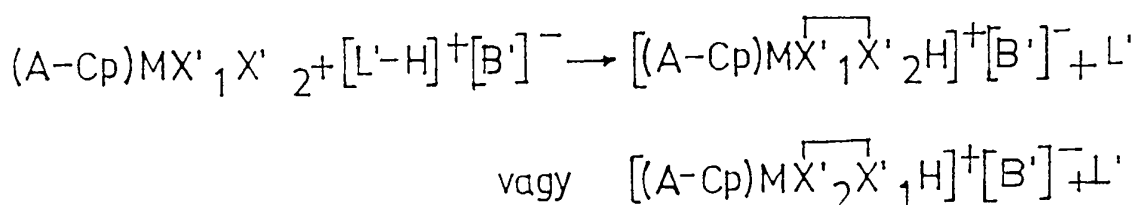




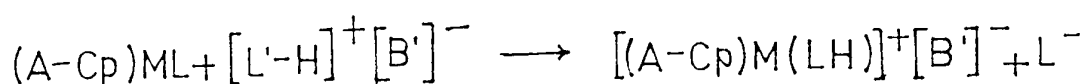
A reakcióvázlat



B reakcióvázlat



C reakcióvázlat



D reakcióvázlat

