

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY A5 9 7 0 2  
53.418/BE

## K I V O N A T

Eljárás Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítására  
és alkalmazására

BP Chemicals Limited, London, Nagy-Britannia

A bejelentés napja: 1991. 01. 03.

Elsőbbsége: 1990. 01. 04. (9000191) Franciaország

A találmány olyan vanádium és titán alapú katalizátor előállítási eljárására vonatkozik, amelyben a vanádiumot és titánt redukációs folyamatban gömbszemcsés magnézium-klorid hordozóra csapatják le a következők szerint: folyékony szénhidrogénben érintkezésbe hoznak 80-99,5 mól% magnézium-dikloridot és 0,5-20 mól%  $D_1$  elektron-donor vegyületet tartalmazó hordozót egymásután legalább egy  $D_2$  labilis hidrogént tartalmazó elektron-donor vegyülettel és aztán legalább egy, vanádium és titán vegyület redukálására képes szerves fémvegyülettel; a mosott szilárd anyagot folyékony szénhidrogénben oldódó vanádium és titán vegyülettel hozzák érintkezésbe.

Az előállított katalizátor polietilén, etilén és 3-12 szénatomos alfa-olefin kopolimereinek és propilén, etilén és/vagy 1-butén és adott esetben egy nem konjugált dién kopolimereinek előállítására alkalmas.

hr

17/91



S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153-3733

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY <sup>A</sup>

53.418/BE

59702

NS20<sup>5</sup> C08F 4/6 85  
C08F 4/02  
C08F 10/00

Eljárás Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítására  
és alkalmazására

BP Chemicals Limited, London, Nagy-Britannia

Feltalálók: BAILLY Jean-Claude André, Martigues,  
BEHUE Patrick, Istres, FRANCIAORSZÁG

A bejelentés napja: 1991. 01. 03.

Elsőbbsége: 1990. 01. 04. (9000191) FRANCIAORSZÁG

Találmányunk Ziegler-Natta típusu, magnézium-  
-klorid hordozós, vanádium- és titán-tartalmu katalizátor

előállítási eljárására vonatkozik. Ez a katalizátor olefinek, mint például az etilén, polimerizációjára alkalmas és különösen gázfázisú kopolimerizációs eljárásnál alkalmaznak elasztomér propilén kopolimerek előállítására.

Ismeretes, hogy a Ziegler-Natta típusú katalitikus rendszerek olyan katalizátorból állnak, amely legalább egy átmeneti fém vegyületet, például titán vegyületet, és legalább egy szerves fém vegyületet, például alumínium vegyületet tartalmaz. Az is ismeretes továbbá, hogy ezen katalizátorok tulajdonságait erősen befolyásolhatja az átmeneti fém vegyület és a szilárd szervesetlen vegyület-hordozó, mint például a magnézium-klorid együttes használata. A hordozós katalizátor előállításában a hordozó tulajdonságai és a katalizátor előállítási eljárása, amely általában az átmeneti fém vegyület hordozó-felületen történő rögzítéséből áll, nagyfontosságúak a katalizátor tulajdonságainak és viselkedésének szempontjából az olefinek polimerizációs és kopolimerizációs reakcióiban.

Az EP-A-0 099 772 számú európai szabadalmi bejelentésben olyan katalizátor előállítási eljárást ismertetnek, amelyben egy átmeneti fém vegyületet gömbszemcsés magnézium-klorid hordozóra csapnak le, és amely egy Mg-C kötést és kismennyiségű elektron-donor vegyületet magába foglaló termékeket tartalmaz. Az átmeneti fém vegyület egy halogénezett titánvegyület, és az utóbbinak hordozóra való le-

csapását a titánvegyületnek redukálószer hatására, például egy szerves fémvegyület hatására, történő redukciós folyamatában végzik. Ezt a katalizátort az etilén-polimerek előállítására használják. Megfigyelték ugyanakkor, hogy elasztomer propilén kopolimerek kielégítő előállítására nem alkalmas.

Az EP-A-O 155 770 számú európai szabadalmi bejelentés szerint ismeretes a katalizátor előállítási módja vanádium-vegyületnek gömbszemcsés magnézium-klorid hordozóra történő lecsapatásával, amikor a termék Mg-C kötéseket és kismennyiségű elektron-donor vegyületet tartalmaz. A lecsapatás a vanádium vegyület redukálószer nélküli redukciós reakciójában játszódik le a hordozó jelenlétében. A redukciós reakció valószínűleg spontánul indul be a hordozón lévő Mg-C kötést tartalmazó vegyületek hatására. A katalizátor tág határok közti molekulatömeg eloszlású etilén polimerek előállítására alkalmas. Azt tapasztálták, hogy az eljárás nagy mennyiségű vanádiumvegyületet igényel, és ennek csak kis része rögzítődik a hordozón. A hordozón nem rögzítődött felesleges vanádiumvegyület eltávolítására általában mosás szükséges, ami a vanádium vegyületek mérgező és korrozív jellege miatt költséges és bonyolult.

Az EP-A-O 336 545 számú európai szabadalmi bejelentés szerint egy katalizátornak gömbszemcsés magnézium-klorid hordozóra titán-tetraklorid lecsapásán alapuló előállítása. A katalizátor előállításakor azonban nem használnak semmilyen redukáló szert.

Az EP\_A-0 204 340 számú európai szabadalmi bejelentés szerint ismeretes titán- és vanádium-vegyületeken alapuló magnézium-klorid hordozós katalizátor szerves alumínium vegyület jelenlétében történő előállítása. A magnézium-klorid hordozó azonban nem tartalmaz külön elektron-donor vegyületeket és nem szoros szemcseméret-eloszlású gömb szemcsés részecskékből áll.

Kidolgoztunk egy vanádium- és titán-tartalmu, magnézium-klorid hordozós, gömb szemcsés katalizátor előállítási eljárást, amely lehetővé teszi a fenti hátrányok kiküszöbölését. Ez az eljárás főleg olefinek polimerizációjában nagy hatékonyságot mutató vanádium és titán tartalmu gömb szemcsés katalizátorok előállítását biztosítja. Ez a katalizátor főleg elasztomer propilén kopolimerek gázfázisú kopolimerizációs folyamatokba történő előállítására alkalmas. Ebben az esetben a katalizátor lehetővé teszi az elasztomer propilén kopolimer nagy sűrűségű, jó áramlási tulajdonságokkal bíró, és könnyen kezelhető por közvetlen előállítását gömb szemcsés és nem tapadó részecskék formájában.

Találmányunk tárgya egy vanádium- és titán-alapu Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítási eljárására vonatkozik, amely eljárás ezen fémeknek redukció által magnézium-klorid hordozóra történő lecsapatásán alapszik, és a következőkkel jellemezhető:

(1) folyékony szénhidrogénben összehozunk egy hordozót, amely (i) 80-99,5 mól% alapjában véve bármilyen Mg-C kötést

tartalmazó vegyülettől mentes magnézium-dikloridból és (ii) 0,5-20 mól%, labilisan kötött hidrogéntől mentes ( $D_1$ ) elektron-donor vegyületből áll, az említett hordozó gömbszemcsés részecskék formájában található  $D_m$  10-100 mikron tömegszerinti átlagos részecskeátmérővel és szoros szemcseméret eloszlással úgy, hogy a részecskék  $D_m$  és  $D_n$  szám szerinti átlagos részecskeátmérő aránya ne legyen 3-nál nagyobb, folyamatosan legalább egy, gyengén kötött hidrogént tartalmazó ( $D_2$ ) elektron-donor vegyülettel, és azután legalább egy szerves fém vegyülettel, ami redukálja a vanádium és titán vegyületeket;

(2) folyékony szénhidrogénnel mossuk a két lépésből származó szilárd terméket, és

(3) a mosott szilárd terméket összehozzuk egy vanádium és egy titán vegyülettel, amelyek oldódnak folyékony szénhidrogénben.

A találmányunk szerinti katalizátor előállítására különleges magnézium-klorid hordozót alkalmazunk. A hordozó lényegében Mg-C kötést tartalmazó vegyületektől mentes, tehát a Mg-C kötések és a hordozóban lévő Mg atomok számának aránya kisebb mint 0,001. Következésképpen a hordozó nem képes a vanádium vagy titán vegyület spontán redukálására. A hordozó Cl/Mg atomaránya lényegében egyenlő 2-vel. A hordozó viszonylag nagy mennyiségben tartalmaz szerves elektron-donor vegyületet ( $D_1$ ), amely meglepő módon hozzájárul a katalizátor rendkívüli hatékonyságához az olefinek

polimerizációjában vagy kopolimerizációjában. A hordozó 80-99,5 mól%, inkább 80-95 mól%, de főleg 80-90 mól% magnézium-dikloridot és 0,5-20 mól%, inkább 5-20 mól%, de főleg 10-20 mól% ( $D_1$ ) vegyületet tartalmaz.

A ( $D_1$ ) szerves elektron-donor vegyületet ezen a néven, vagy Lewis bázisként ismerjük. Ez a vegyület gyengén kötött hidrogéntől mentes, tehát nem lehet például víz, alkohol, fenol. Viszonylag enyhe komplex-képző hatása van a magnézium-dikloridhoz viszonyítva. Előnyösen éterek, tioéterek, karbonsav-észterek, szulfonátok, szulfoxidok, tercier foszfinok, foszforamidok, tercier aminok és szekunder amidok közül választható. Célszerű enyhe komplexáló erejű elektron-donor vegyületet használni, mint például a ciklikus vagy nem ciklikus éterek.

A hordozó előnyösen homogén összetételű, vagyis a  $D_1$  vegyület homogén eloszlású az egész magnézium-klorid szemcsében, a magtól a szemcsehatárig, és nemcsak a szemcsehatárnál. Következésképpen ilyen hordozó előállítására a lecsapás technikáját ajánljuk.

A hordozó olyan nagy hatékonyságú katalizátorokat szolgáltat, amelyek képesek ellenállni különösen a gázfázisú polimerizáció alatti óriási növekedési nyomásnak, amikor a hordozó lényegében nagymértékben vagy teljesen kristályos állapottól mentes amorf szerkezetű. A hordozó ilyen különleges formában előállítható például az alant leírt lecsapatási technika alkalmazása révén.

A hordozó olyan gömb szemcsékből áll, amelyek tömegszerinti átlagos átmérője 10-100 mikron, inkább 15-70 mikron, de főleg 20-50 mikron. A hordozó szemcséinek méreteloszlása nagyon szoros, olyannyira, hogy a  $D_m$  tömegszerinti átlagos átmérő és a  $D_n$  számszerinti átlagos átmérő  $D_m/D_n$  aránya nem nagyobb 3-nél, vagy inkább nem nagyobb 2-nél, például 1-3, vagy 1-2,5 vagy inkább 1-2 között, és célszerűen 1,1 - 1,5 között. Előnyösen gyakorlatilag teljesen hiányoznak az  $1,5 \times D_m$ -nél nagyobb átmérőjű szemcsék, vagy a  $0,6 D_m$ -nél kisebbek; a szemcseméret-eloszlás általában olyan, hogy a szemcsék több mint 90 tömeg%-a egyazon minta esetén a  $D_m \pm 10\%$  tartományba esik.

A hordozó gömb szemcsékből áll, amelyek lényegében gömb alakúak, és amelyekben, ha  $D$  és  $d$  a hosszabb, illetve a rövidebb tengelyek hosszát jelöli. a  $D/d$  arány 1-hez közeli, általában kisebb vagy egyenlő 1,5-tel, inkább 1,3, vagy kevesebb, például 1 - 1,5 vagy 1 - 1,3 közötti.

A hordozó szemcsék fajlagos felülete (BET) 20-100  $m^2/g$ , vagy inkább 30-60  $m^2/g$ .

A hordozót főleg úgy állíthatjuk elő, hogy egy dialkil-magnézium vegyületet reagáltatunk egy szerves klórvegyülettel egy  $D_1$  elektron-donor vegyület jelenlétében, amely komplexálóként és nem reakció-partnerként szerepel. Ezért ebben az előállítási eljárásban a  $D_1$  vegyület nem választható például elektron-donor karbonsav-észterek közül,

amelyek reagálhatnak a szerves magnéziumvegyületekkel. A kiválasztott dialkil-magnézium vegyület lehet  $R^1MgR^2$  általános képletű, amelyben  $R^1$  és  $R^2$  azonos vagy különböző, 2-12 szénatomos alkilcsoportok lehetnek, és amely oldódik abban a szénhidrogén közegben, amelyben a hordozó előállítását előnyösen végezzük. A szerves klórvegyület egy  $R^3Cl$  általános képletű alkil-klorid, amelyben  $R^3$  egy szekunder vagy inkább terciár, 3-12 szénatomos alkilcsoport. Célszerű  $D_1$  elektron-donor vegyületként egy  $R^4OR^5$  általános képletű éter használata, amelyben  $R^4$  és  $R^5$  azonos vagy különböző, főleg 1-12 szénatomos alkilcsoportok.

A hordozó előállításához használt különböző reagenseket a következők szerint alkalmaztuk:

- $R^3Cl/R^1MgR^2$  1,9-2,5 vagy inkább 2-2,3 közötti mólarányban;
- $D_1/R^1MgR^2$  0,1-1,2 vagy inkább 0,3-0,8 közötti mólarányban.

Az  $R^1MgR^2$  és az  $R^3Cl$  között  $D_1$  elektron-donor vegyület jelenlétében lejátszódó reakció egy csapadékképző reakció, amely egy inert folyékony szénhidrogénben, például egy vagy több 5-12 szénatomos alkánban, keverés közben, előnyösen 0-100 °C hőmérsékleten játszódik le. Ahhoz, hogy különösen nagy mennyiségű  $D_1$  elektron-donor vegyületet tartalmazó, jó hordozót nyerjünk, a lecsapatási reakciót ajánlatos viszonylag alacsony hőmérsékleten 10-80 °C között, vagy inkább 15-50 °C között, célszerűen 15-35 °C

végezni. A lecsapatási reakciót előnyösen nagyon lassan kell végrehajtani, legalább 5 órán át, vagy inkább legalább 10 órán át, például 10-50 óra alatt, előnyösen 10-24 óra alatt, hogy a szilárd anyag megfelelően formálódjék, különösen pedig azért, hogy elősegítsük nagy mennyiségű  $D_1$  vegyület befogását és a hordozóbeli egyenletes eloszlását.

Jelen találmány szerint a katalizátor előállítása abból áll, hogy magnézium-klorid hordozót összehozunk elsősorban legalább egy  $D_2$  labilisan kötött hidrogént tartalmazó elektron-donor vegyülettel. Az utóbbit nagy számú elektron-donor szerves vegyület közül választhatjuk, amelyek képesek hidrogénatom leadására, és előnyösen oldódnak folyékony szénhidrogénekben. A  $D_2$  vegyületet célszerűen alkoholok, fenolok, primer vagy szekunder foszfinok, primer vagy szekunder aminok, primer amidok és kárbonsavak közül választjuk, mindegyik lehet alifás, cikloalifás vagy aromás, alkilaromás és 1-20 szénatomos. Előnyösen  $D_2$  vegyületet alkoholok vagy fenolok közül választunk. Különösképpen 1-12 szénatomos alkoholt használunk, főleg etanolt, propanolt, butanolt, pentanolt, 2-etil-hexanolt, vagy hexanolt. Hasonlóképpen használható egy fenol, így egy 1-4 szénatomos alkilcsoportot hordozó alkil-fenol, például a para-krezol. A  $D_2$  vegyület nagyobb komplexáló képességet mutat a magnézium-kloridhoz képest, mint a  $D_1$  vegyület.

A katalizátor előállítás első lépéseként 0,1-2 mólnál kevesebb, előnyösen 0,5 - 1,5 mól  $D_2$  vegyületet használunk a hordozó minden mól magnéziumához. A reakciót célszerűen keverés közben végezzük, például egy folyékony szénhidrogénben, főleg telített alifás szénhidrogénben, mint például a hexán, heptán vagy ezek keveréke. A hordozó és a  $D_2$  vegyület közötti reakciót 0-120 °C közötti, célszerűen 0-80 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Ez eltarthat 10 perctől 10 óráig, célszerűen 30 perctől 5 óráig. A gyakorlatban a reakciót különbözőképpen vezethetjük. Például, a  $D_2$  vegyületet adagolhatjuk lassan vagy gyorsan a hordozónak például folyékony szénhidrogénben kevert szuszpenziójához 10 perc és 5 óra közötti adagolási idő, célszerűen 15 perc és 2 óra közötti adagolási idő választásával. Adagolható azonban a hordozó folyékony szénhidrogénes szuszpenziója is a  $D_2$  vegyülethez keverés közben. A  $D_2$  vegyületet használhatjuk tiszta állapotban, vagy folyékony szénhidrogénnel készített oldatban.

A hordozóval történő reakcióban használt  $D_2$  vegyület nagyrésze rögzítődik a hordozón annak jelentősebb morfológiai és szemcseméret-eloszlás változása nélkül, habár a hordozó mérete és felülete (BET) jelentősen megnőhet. A hordozót a  $D_2$  vegyülettel történő kezelés után egyszer vagy többször átmoszuk folyékony szénhidrogénnel. A reakció szilárd végtermékének általános képlete:  $MgCl_2, xD_1, yD_2,$

amelyben  $D_1$  és  $D_2$  a fent említett elektron-donor vegyületeket jelölik,  $x$  egy 0,0005-0,15 közötti, célszerűen 0,001-0,1 közötti szám, és  $y$  egy 0,1-2 közötti, célszerűen 0,5-1,5 közötti szám. A katalizátor előállításának előnyösebb módszere összehozni a hordozót a  $D_2$  vegyülettel, mielőtt összkerülne a szerves fémvegyülettel, amely képes vanádium- és titánvegyületek redukálására, mert ez jobb lehetőséget kínál nagyobb mennyiségű vanádium- és titánvegyületek hordozón történő megkötésére, és finom vagy mikrofinom szemcséktől mentes katalizátor előállítására, mint ha kizárólag  $D_1$ -et használunk.

A katalizátor előállítása céljából a hordozót összehozzuk legalább egy szerves fémvegyülettel, amely képes redukálni a vanádium- és titánvegyületeket maximális vegyérték állapotukból, és amelyet a periódikus táblázat II. vagy III. csoportjába tartozó fémek szerves fémvegyületei közül választottunk. A szerves fémvegyületeket választhatjuk szerves alumínium-, szerves magnézium-, vagy szerves cinkvegyületek közül. Előnyös szerves fémvegyületek az  $AlR_pX_{3-p}$  általános képletnek megfelelő szerves alumíniumvegyületek, ahol R jelentés 1-12 szénatomos alkilcsoport, X jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, például klór- vagy brómatom, vagy 1-10 szénatomos alkoxycsoport, és p értéke 1-3, előnyösen 2-3 közötti egész vagy tört szám.

Különösen trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium, trioktil-alumínium vagy di-

etil-aluminium-klorid használható. A katalizátor előállítására a hordozó minden mól magnéziumához 0,1-2, célszerűen 0,5-1,5 mól mennyiségű szerves fémvegyületet használunk. A szerves fémvegyületet az alkalmazott  $D_2$  vegyülethez viszonyított, főleg 0,5-1,5 célszerűen 0,8-1,2 mólnyi mennyiségben használjuk az alkalmazott  $D_2$  szerves fémvegyület móljára számítva. Általában előnyös az első reakcióban használt  $D_2$  vegyülettel lényegében ekvivalens mennyiségű szerves fémvegyületet használni. Ha a szerves fémvegyület mennyisége igen kicsi a  $D_2$  vegyülethez képest, a katalizátor alacsony vanádium- és titán-tartalmu lesz. Ezzel ellentétben, ha ez a mennyiség túl nagy, a katalizátor polimerizációs hatékonysága kicsi lesz.

A hordozós és a szerves fémvegyület közti kontaktust célszerűen keveréssel valósítjuk meg folyékony, főleg telített, alifás szénhidrogénben, mint a hexán vagy heptán, vagy ezek keveréke. A műveletet 0-120 °C-os hőmérsékleti tartományban, előnyösen 0-100 °C között hajtjuk végre, és 10 perctől 10 óráig, előnyösen 20 perctől 5 óráig tarthat. A gyakorlatban a kontaktus többféleképpen valósíthatjuk meg. A szerves fémvegyület adagolható például keverés közben egy folyékony szénhidrogénben szuszpendált hordozóhoz. Az adagolás lehet lassu vagy gyors, és az adagolási idő tarthat 1 perctől 5 óráig; előnyös az 5 perc és 2 óra közötti. A hordozó folyékony szénhidrogénnel készült szusz-

penzióját is adagolhatjuk keverés közben a szerves fémvegyülethez. A szerves fémvegyületet használhatjuk tisztán, vagy folyékony szénhidrogénnel készített oldata formájában.

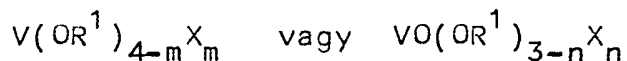
Ezen kontaktus alatt a szerves fém vegyület egy része rögzítődik a hordozón. Jelen találmánynak megfelelően ajánljuk a hordozónak a két kontaktus utáni mosását is. A hordozót egyszer vagy többször mossuk folyékony szénhidrogénnel, főleg például egy 5-12 szénatomos telített alifás szénhidrogénnel, így hexánnal vagy heptánnal vagy ezek keverékével. A mosás(ok)hoz használt folyékony szénhidrogén lehet ugyanaz vagy más mint, amit a hordozó szuszpendálására használunk. A mosást vagy mosásokat célszerű keverés közben végezni, például 10 perctől 2 óráig vagy inkább 20 perctől 1 óráig terjedő ideig, 0-120 °C, előnyösen 0-80 °C hőmérsékleti tartományban. A gyakorlatban a mosás általában abból áll, hogy a hordozó szuszpenziójához keverés közben folyékony szénhidrogént adagolunk, az így kapott elegyet folyamatosan keverjük, majd leállítjuk a keverést, hagyjuk leülepedni a szilárd hordozót, és eltávolítjuk a folyadékfázis egy részét. A mosási eljárás többször megismételhető, előnyösen addig, amíg a hordozó szuszpenzió folyadék fázisának a szerves fémvegyületből származó fémtartalma a felhasznált vanádium és titán vegyületek mennyiségére vonatkoztatva 1 mól %-nál kevesebb lesz.

A katalizátor előállításának utolsó szakaszában a kimosott szilárd hordozót vanádium vegyülettel és egy olyan

titán vegyülettel hozzuk érintkezésbe, amelyek mindegyike oldódik egy folyékony szénhidrogénben.

A vanádium és titán vegyületek tartalmazhatnak halogéneket, például klórt vagy brómot, és alkoxicsoportokat. Előnyösen ezen vegyületekben az alkoxicsoportoknak a halogénatomokhoz viszonyított móltörtje általában 0-tól 5-ig, előnyösen 0-tól 1-ig terjed. Megjegyezzük, hogy ha ez a hányados nagyon nagy, az előállított katalizátor gyenge polimerizációs hatékonyságot mutat.

A vanádium vegyület oldható egy folyékony szénhidrogénben, például egy vagy több, 5-12 szénatomos alkánban, előnyösen a katalizátor előállítására használt folyékony szénhidrogénben. A vanádium vegyület általában olyan vegyület, amelyben a vanádium maximális vegyértékű, vagyis 4 vegyértékű, vagy olyan, amelyben a VOvanadil csoport maximális vegyértékű, vagyis 3 vegyértékű. A használt vanádium vegyület a következő két általános képlettel ábrázolt vegyületek egyike lehet:



amelyekben  $R^1$  egy 1-12 szénatomos alkil csoportot,  $X$  halogénatomot, például brómatomot vagy klóratomot jelöl,  $m$  értéke 0 és 4 közötti, egész vagy törtszám és  $n$  értéke 0 és 3 közötti egész vagy törtszám. Előnyösen a vanádium-tetra-klorid, vanadil-triklorid, vanadil-tripropoxid, vanadil-triizopropoxid, vanadil-tributoxid, vanádium-tetrabutoxid és vanádium-tetrapropoxid.

A titán vegyület hasonlóképpen oldódható egy folyékony szénhidrogénban, például egy vagy több 5-12 szénatomos alkánban, előnyösen a katalizátor előállítására használt folyékony szénhidrogénben. A titán vegyület általában olyan vegyület, amelyben a titán maximális vegyértékű, vagyis 4 vegyértékű. A felhasznált titán vegyület lehet egy a következő általános képlettel ábrázolható vegyület:

$$\text{Ti}(\text{OR}'')_{4-q} \text{X}_q$$

amelyen R'' egy 1-12 szénatomos alkilcsoportot, X halogénatomot, például brómatomot vagy klóratomot jelöl, és q értéke 0 és 4 közötti egész vagy törtszám. Ezen vegyületek közül a titán-tetraklorid, titán-tetraizopropoxid, titán-tetrapropoxid vagy a titán-tetrabutoxid használható.

A katalizátor előállítására felhasznált vanádium és titán vegyületek mennyisége a hordozóra kötendő vanádium és titán mennyiségétől függ. A katalizátor készítésénél felhasználandó vanádium vegyület mennyisége általában 0,05-2 mól, előnyösen 0,1-1 mól a hordozóban lévő magnéziumatomokra számítva.

A felhasznált titán vegyület mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a felhasznált vanádiumnak a titánhoz viszonyított mólaránya 50/50 és 99,5/0,5, előnyösen 70/30 és 98/2 között legyen. Meglepő módon azt észleltük, hogy amikor a katalizátort ilyen arányú vanádium és titán vegyületekkel állítjuk elő, a katalizátor különösen alkalmas nem tapadó, nagy átlagos sűrűségű és jó folyási tulajdonságokkal rendelkező elasztomer propilén por gázfázisú poli-

merizáció útján történő előállítására. Ha a felhasznált vanádium és titán vegyületek mólaránya túlságosan alacsony akkor az észlelhető, hogy a katalizátor viszonylag nagymértékben kristályos propilén kopolimereket termel, és nagyon kevésbé alkalmas propilénnek egy nem konjugált diénnel készült kopolimereinek előállítására. Másfelől viszont ha ez az arány túl nagy, a katalizátor tapadó por formájában állít elő propilén kopolimert, amelyet nehéz kezelni egy gázfázisú kopolimerizációs eljárásban. A katalizátor rendkívüli tulajdonságai az alkalmazott hordozó különleges tulajdonságainak, főleg gömbszemcsés szerkezetének és a hordozóban kezdetben jelenlévő nagy mennyiségű  $D_1$  elektrondonor vegyületnek, valamint  $D_2$  elektron-donor vegyülettel való kezelésének is tulajdonítható.

A hordozó és a vanádium és titán vegyületek közötti kontaktust előnyösen egy olyan folyékony szénhidrogénben végzett keveréssel valósítjuk meg, amelyben az illető vanádium és titán vegyületek oldódhatók. A folyékony szénhidrogén lehet például egy 5-12 szénatomos telített alifás szénhidrogén, így hexán vagy heptán vagy ezek keveréke. A kontaktust 0-tól  $120^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérsékleten, előnyösen  $20^{\circ}\text{C}$  és  $100^{\circ}\text{C}$  között hozzuk létre. A gyakorlatban ez különbözőképpen valósítható meg.

Lehetséges például a vanádium és titán vegyületek egymásutáni adagolása a hordozó folyékony szénhidrogénnel készült szuszpenziójához, vagy pedig a titán és vanádium

vegyületek egymásutáni adagolása. Ez a két egymást követő adagolás végezhető közvetlenül egymás után, vagy időben néhány perctől néhány óráig, például 10 perctől 2 óráig terjedő időtartammal elválasztva. A két egymás utáni adagolást elválaszthatja még a szilárd közterméknek egy folyékony szénhidrogénnel végzett mosása is. A két adagolás lehet gyors vagy lassu, eltarthat 10 perctől 30 óráig, például 0,5 és 2 óra közötti időtartamig. Végrehajthatók ugyanazon a hőmérsékleten vagy különböző hőmérsékleteken.

Előnyös azonban, ha a vanádium és titán vegyületek előre elkészített keverékét, vagy inkább a vanádium és titán vegyületeket egyszerre adagoljuk a hordozó folyékony szénhidrogénnel készített szuszpenziójához. Az adagolási időtartam lehet 10 perctől 10 óráig terjedő, de főleg 0,5-2 óra közötti.

A hordozónak vanádium és titán vegyületekkel történő érintkeztetése végezhető 0-tól 120 °C-ig, előnyösen 30-tól 110 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

A vanádium és titán vegyületek használhatók tiszta állapotban, folyadékként vagy egy folyékony szénhidrogénnel, például egy vagy több 5-12 szénatomos alkánnal készített oldatban.

Jóllehet a felhasznált vanádium és titán vegyületek mennyiségének legnagyobb része, esetleg a teljes mennyiség, rögzítődik a hordozón, a katalizátort egyszer vagy többször moshatjuk egy folyékony szénhidrogénnel a fenti

leírás szerint.

A hordozónak a vanádium és titán vegyületekkel való kontaktusa a vanádium és titán vegyületeknek egy olyan redukációs reakció által a hordozóra való lecsapásával jár, amely 4-nél alacsonyabb vegyértékűvé változtatja a négyvegyértékű vanádiumot, előnyösen 3 vegyértékűvé, és/vagy a háromvegyértékű vanadilt 3-nál alacsonyabb vegyértékűvé, előnyösen 2 vegyértékűvé, a négyvegyértékű titánt pedig 4-nél alacsonyabb vegyértékűvé, előnyösen 3 vegyértékűvé. A találmány szerinti eljárás előnye az hogy a vanádium és titán olyan vegyértékállapotúvá redukálódik, amely közvetlenül a vanádium és titán tartalmu kiinduló anyagok vegyértékállapota alatt van. A redukálószer a hordozó és a szerves fémvegyület kontaktusából keletkező komplex. Különösen meglepő, hogy a vanádium és titán vegyületek kiválása kizárólag a hordozóra történik, és a katalizátor előállítása folyamán lényegében nem keletkeznek hordozót nem tartalmazó, redukált állapotú vanádium és/vagy titán vegyületet tartalmazó szilárd részecskék. Különösen előnyös, hogy az így nyert katalizátor mentes a polimerizációban hatékony finom vagy mikrofinom szemcséktől.

Meglepődve észleltük, hogy a lényegében amorf szerkezet, a szemcseméret, a szemcseméret eloszlás és a hordozó morfológiája nem változik a katalizátor előállítása folyamán. Így a kapott katalizátor olyan szemcsékből áll, amelyek fizikai tulajdonságai gyakorlatilag azonosak a kiindulási hordozó szemcséinek fizikai tulajdonságaival. A

katalizátor főleg gömb szemcsékből áll, amelyeknek tömegszerinti átlagos átmérője 10-100 mikron, előnyösen 15-70 mikron, különösen 20-50 mikron, és a szemcseméret eloszlása, amelyet a  $D_m$  tömegszerinti átlagos átmérő és a  $D_n$  számszerinti átlagos átmérő arányával jellemzünk, nem nagyobb 3-nál, előnyösen nem nagyobb 2,5-nél, különösen nem nagyobb 2-nél.

Ennek az előállítási eljárásnak az előnye még az is, hogy a felhasznált vanádium és titán vegyületek legnagyobb része, esetleg teljes mennyisége, megkötődik a hordozón. Általában azt találtuk, hogy az előállítás során felhasznált vanádium és titán vegyületek több mint 90 %-a, sőt több mint 99 %-a rögzítődik a hordozón. Az eljárás egyik jellemzője az, hogy a vanádium és titán vegyületek homogénean rögzítődnek a hordozón, miáltal a katalizátor ellenállóbb lesz a polimerizáció alatt. Ezeknek az előnyöknek a kombinációja annak a ténynek tudható be, hogy a  $D_1$  vegyületet tartalmazó különleges hordozót használunk, és ezt a hordozót először a  $D_2$  vegyülettel hozzuk kontaktusba. Megfigyeltük továbbá, hogy a katalizátor tartalmazza az előállítási eljárásban redukáló szerként használt szerves fémvegyület egy részét, de a hordozóval történt kontaktus és a redukációs reakció által átalakított formában. Az így nyert katalizátor 2-15 tömeg% vanádiumot és titánt tartalmazhat. Felhasználható 2-12 szénatomos olefinek, így az etilén,

propilén, 1-butén, 1-hexén, 4-metil-1-pentán vagy 1-oktán polimerizációjához vagy kopolimerizációjához. Különösen alkalmas polietilén, etilén és 3-12 szénatomos alfa olefin kopolimereinek és elasztomer propilén kopolimerek, különösen 30-70 tömeg% propilént és 70-30 tömeg% etilént és/vagy 1-butént és adott esetben egy nem konjugált diént, például etilidén-norbornént, 4-metil-1,4-hexadiént és 2-metil-1,5-hexadiént, 1,5-hexadiént, diciklopentadiént vagy 1,4-hexadiént tartalmazó kopolimerek előállítására. Az elasztomer kopolimerek főleg szuszpenzióban végzett polimerizációval vagy egy fluidizált vagy mechanikailag kevert ágyat tartalmazó reaktorban végzett gázfázisú polimerizációval állíthatók elő. A katalizátort az elemek periódusos rendszere I. és III. csoportjához tartozó fémek szerves fémvegyületei közül választott kokatalizátor jelenlétében és adott esetben halogénezett szénhidrogének, például kloroform, fluor-triklór-metán vagy diklór-etán közül választott aktivátor jelenlétében használjuk. A kokatalizátor lehet egy szerves alumíniumvegyület, például egy trialkil-alumíniumvegyület, egy alkil-alumínium-hidrid, egy alkil-alumínium-alkoxid, vagy egy alkil-alumínium-halogenid, mint a trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium, trioktil-alumínium, vagy dietil-alumínium-klorid. A katalizátort és a kokatalizátort általában olyan arányban használjuk, hogy a kokatalizátor fémmennyiségének a katalizátor vanádium és titán tartalmához viszonyított moláris

aránya 0,5 és 50 között legyen. A (ko)polimerizációs reakció elasztomer kopolimerének előállítása végett végrehajtható 0-100 °C, előnyösen 0-60 °C hőmérsékleten és 0,1-5 MPa, például 0,5-3 MPa össznyomás mellett. A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorokat felhasználhatjuk közvetlenül vagy azután, hogy alávetettük egy olefin prepolimerizációs eljárásnak, amelyet egy vagy több szakaszban gázfázisban és/vagy szuszpenzióban egy folyékony szénhidrogén közegben hajtottunk végre. A prepolimerizációs folyamat eredményeként a katalizátor szemcsék mérete nő, morfológiája viszont megmarad. A folyamat a katalizátornak és kokatalizátornak a fent említett módon egy vagy több olefinnel, például 2-8 szénatomos alfa olefinekkel, így etilénnel, vagy propilénnel történő kontaktusa létrehozásából áll. A prepolimerizációs reakciót addig folytatjuk, amíg az átmeneti fém millimóljaira számítva 10-500 g, előnyösen 30-250 g poliolefint kapunk. A (ko)polimerizáció vagy prepolimerizáció idején használhatunk egy, a Shell cég által forgalmazott "ASA 3" (bejegyzett védjegy) elnevezésű antisztatikus közeget.

A (ko)polimerizációs reakció alatt észlelhetjük a (ko)polimer szemcsék egységes növekedését, megtartva gömbformájukat és szoros szemcseméret eloszlásukat. Különösen jó lehetőség van arra, hogy elasztomer propilén kopolimert állítsunk elő, amely nem tapadó, gömbalaku részecskékből álló por, amely jó folyási tulajdonságokkal rendelkezik, és nagy, általában 0,3 - 0,5 g/cm<sup>3</sup> átlagos sűrűségű szem-

csékből áll. A kopolimer aránylag szoros molekulatömeg eloszlásu, és a tömegszerinti átlagos molekulatömeg ( $M_w$ ) és a számszerinti átlagos molekulatömeg ( $M_n$ ) 3-11 közé eső arányával jellemezhető. Ezenkívül tartalmazhat nagyon kis, általában 15 milliomod tömegrészénél kisebb koncentrációban vanádiumot és titánt.

Módszer a szemcsék tömegszerinti átlagos ( $D_m$ ) és számszerinti átlagos ( $D_n$ ) átmérőinek meghatározására

A hordozó vagy katalizátor szemcsék tömegszerinti ( $D_m$ ) és számszerinti ( $D_n$ ) átlagos átmérőjét Optomax képelemzővel (Micro-Measurements Ltd, G.B.) végzett mikroszkópos mérésekkel határozzuk meg. A mérés elve abból áll, hogy optikai mikroszkóppal kísérletileg meghatározzuk a szemcse populációt, és az ebből kapott gyakorisági táblázatban minden ( $i$ ) átmérőcsoporthoz hozzárendeljük az ( $n_i$ ) szemcseszámot, és minden ( $i$ ) átmérőcsoportot olyan köztes  $d_i$  átmérővel jellemzünk, amely az adott csoport átmérőhatárain belül van. Az NF X 11-630 számú, 1981. júniusi francia szabvány szerint  $D_m$  és  $D_n$  értékeit a következő összefüggések határozzák meg:

$$\text{tömegszerinti átlagos átmérő } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{számszerinti átlagos átmérő } D_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

A  $D_m/D_n$  arány a szemcseméret eloszlásra jellemző; néha "szemcseméret eloszlás szélességnek" nevezik. Az Optomax képelemzővel végzett mérést egy olyan invert mikroszkóp segítségével hajtjuk végre, amely lehetővé teszi a hordozó vagy katalizátor részecskék szuszpenziójának 16-200-szoros nagyításban történő megfigyelését. Az invert mikroszkóp képét televíziós kamera továbbítja a számítógépbe, amely vonalról vonalra, és vonalanként pontról pontra elemzi a képet a szemcsék méreteinek vagy átmérőjének meghatározása vagy osztályozása végett.

#### A molekulatömeg-eloszlás meghatározása

Egy polimer molekulatömeg-eloszlását a polimer tömegszerinti átlagos molekulatömege ( $M_w$ ) és a számszerinti átlagos molekulatömeg ( $M_n$ ) arányával jellemezzük, amelyet a "Waters" (védjegy) "150 C" típusu (bejegyzett védjegy) gélpermeációs kromatográf (High Temperature Size Exclusion Chromatograph) segítségével kapott molekulatömeg eloszlás görbéből határozzuk meg a következő körülmények mellett:

- oldószer: 1,2,4-triklór-benzol,
- oldószer átfolyási sebessége: 1 ml/perc,
- három "Shodex" (bejegyzett védjegy) "AT 80 MS" típusu oszlop,
- hőmérséklet: 150 °C,
- minta koncentráció: 0,1 tömeg %,

- a befecskendezett térfogat: 500 mikroliter,
- az érzékelés kromatográfval összekötött refraktométerrel,
- a standardizáláshoz nagy sűrűségű, a BP Chemicals által forgalmazott S.N.C. "Rigidex 6070 EA" (bejegyzett védjegy) polietilént használunk ( $M_w=65000$  és  $M_w/M_n=4$ ), valamint egy nagy sűrűségű polietilént, amelynek jellemzői:  $M_w = 210\ 000$  és  $M_w/M_n = 17,5$ .

A következő, semmiképpen nem korlátozó példák a találmány szerinti eljárást szemléletik.

### 1. példa

#### Magnézium-klorid hordozó előállítás

Betöltünk 204 ml (1 mol) diizoamil-étert (DIAE) szobahőmérsékleten (20 °C) és nitrogén atmoszférában egy 5 literes, rozsdamentes acélból készült és percenkénti 325 fordulatu keverővel ellátott reaktorba, amely 3 liter hexánban feloldott 2 mól dibutil-magnéziumot tartalmaz. A reaktor hőmérsékletét 25 °C-on tartva 12 óra alatt 484 ml (4,4 mol) terc-butil-kloridot adunk az elegyhez. Az elegyet 25 °C-on 3 óra hosszat keverjük. A kapott szilárd terméket négyszer mossuk, alkalmanként 2-2 liter hexánnal. Így 2 mol magnézium-kloridot kapunk gömbszemcsék formájában,  $D_m=35$  mikron átlagátmérővel és  $D_m/D_n = 1,6$  szemcseméreteloszlással,

valamint  $\text{DIAE/Mg}=0,15$  és  $\text{Cl/Mg}=2$  mólarányokkal.

#### Katalizátor előállítása

0,1 mól fenti eljárás szerint előállított magnézium-kloridot tartalmazó 300 ml hexánt betöltünk nitrogén atmoszférában és  $20^{\circ}\text{C}$ -on egy 1 literes, 300 fordulatu keverővel ellátott, üveg reaktorba. A reaktort  $30^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük és 1 óra alatt 0,1 mól butanolt tartalmazó 20 ml hexánt adunk az oldathoz. Az elegyet  $30^{\circ}\text{C}$ -on 0,5 óra hosszat keverjük, majd a kapott szilárd anyagot  $25^{\circ}\text{C}$ -on kétszer mossuk adagonként 0,5 liter hexánnal. A szuszpenzió térfogatát 150 ml-re csökkentjük a folyadékfázis részleges eltávolításával. Ezután 0,1 mól trietil-aluminiomot tartalmazó 100 ml hexánt adagolunk keverés közben a szuszpenzióhoz  $50^{\circ}\text{C}$ -on 1 óra alatt. A keveréket 1 órán át  $80^{\circ}\text{C}$ -on keverjük, a kapott szilárd fázist kétszer 0,5 liter  $50^{\circ}\text{C}$ -os hexánnal és kétszer 0,5 liter  $25^{\circ}\text{C}$ -os hexánnal mossuk. A szuszpenzió térfogatát ismét 150 ml-re csökkentjük a folyadékfázis részleges eltávolításával. Ezután 16 millimól vanadil-triklorid és 4 millimól titán-tetraklorid elegyét tartalmazó 100 ml hexánt adagolunk  $30^{\circ}\text{C}$ -on keverés közben a szuszpenzióhoz 2 óra alatt. A keveréket  $80^{\circ}\text{C}$ -on 1 óra hosszat keverjük, majd a kapott szilárd anyagot  $50^{\circ}\text{C}$ -on kétszer 0,5 liter hexánnal mossuk. Így gömbszemcsés katalizátort kapunk, amelynek jellemzői a következők:

$V/Mg = 0,15$ ;  $Ti/Mg = 0,04$ ;  $Al/Mg = 0,15$ ;  $Cl/Mg = 2,6$ ;  
 $Ti^{3+}/Ti = 1$ ,  $D_m/D_n = 1,8$ ;  $D_m = 31$  mikron.

### 2. példa

#### Katalizátor előállítása

Az eljárás hűen követi az 1. példát, kivételt képez az a tény, hogy butanol helyett abszolút etanolt használunk. Az így nyert gömbszemcsés katalizátor a következő jellemzőkkel rendelkezik:

$V/Mg = 0,16$ ;  $Ti/Mg = 0,04$ ;  $Al/Mg = 0,17$ ;  $Cl/Mg = 2,7$ ;  
 $Ti^{3+}/Ti = 1$ ;  $D_m/D_n = 1,7$ ;  $D_m = 33$  mikron.

### 3. példa

#### Katalizátor előállítása

Az eljárás hűen követi az 1. példát, kivételt képez az a tény, hogy 16 millimól vanadil-triklorid helyett 18 millimólt, 4 millimól titán-tetraklorid helyett 2 millimólt használunk, és a vanadil-trikloridot és a titán-tetrakloridot külön-külön de egyidejűleg töltjük a reaktorba, és nem elegyként. Az így nyert gömbszemcsés katalizátor a következő jellemzőkkel rendelkezik:

$V/Mg = 0,18$ ;  $Ti/Mg = 0,018$ ;  $Al/Mg = 0,17$ ;  $Cl/Mg = 2,7$ ;  
 $Ti^{3+}/Ti = 1$ ,  $D_m/D_n = 1,7$ ;  $D_m = 31$  mikron.

### 4. példa

#### Própolimer előállítása

Egy 5 literes percenkénti 750 fordulatu keverővel

ellátott rozsdamentes acél reaktorba nitrogén atmoszférában betöltünk 2 liter hexánt,  $70^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük, majd beadagolunk 16 millimól trietil-aluminiumból és 8 millimól dietil-aluminiium-kloridból, továbbá bizonyos mennyiségű 1. példa szerint előállított, 4 millimól átmeneti fémet tartalmazó katalizátorból álló keveréket. A reaktorba ezután 2,5 liter, normál körülmények között mért hidrogént adagolunk amit 80 g/óra egyenletes adagolású etilén-bevezetés követ 4 órán át. A reaktor tartalmát egy rotációs bepárlóba töltjük át, ahol az oldószert csökkentett nyomáson  $60^{\circ}\text{C}$ -on elpárologtatjuk. Így jutunk a prepolimérhez, amelyet nitrogén atmoszférában tárolunk.

#### Etilén és propilén gázfázisú kopolimerizálása

200 g, előbbi kopolimerizációból származó, nitrogén atmoszférában tárolt kopolimer port betáplálunk egy 2,5 literes percnként 250 fordulatu, száraz por keverésére alkalmas, spirál keverővel felszerelt, rozsdamentes acél reaktorba nitrogén atmoszférában. A reaktort  $40^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük, beadagolunk 4 millimól triizobutil-aluminiiumot és 12,5 millimól kloroformot adagoltunk, majd 0,1 millimól fémnek megfelelő, fentiek szerint előállított prepolimert. A reaktorba 250 ml normál körülmények között mért hidrogént vezetünk be, majd egy  $\text{C}_2/\text{C}_3 = 60/40$  arányban kevert etilén és propilén keveréket adagolunk be úgy, hogy 0,5 MPa össz-

nyomást kapjunk. Az etilén és propilén keveréket a reakció során adagoljuk be a reaktorba úgy, hogy az össznyomást állandó értéken tartjuk. 6 órás kopolimerizálás után 680 g gömb-szemcsés kopolimer port nyerünk, melynek jellemzői a következők:

- titán és vanádium tartalom: 10 millióod tömegrész (p.p.m),
- MI5/190: 0,3 g /10 perc,
- etilénből származó tartalom: 50 tömeg %,
- kristályosodás mértéke: 1,5 %,
- $D_m$ : 280 mikron,
- $D_m/D_n$ : 1,9

a kopolimer MI5/190, 190 °C-on és 5 kg terhelésnél meghatározott folyási mutatószáma esetén.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítására, amelyben a vanádium és titán vegyületet redukációs folyamatban magnézium-klorid hordozóra csapatjuk le, azzal j e l l e m e z v e , hogy a folyamat a következő lépésekből áll: (1) folyékony szénhidrogénben összehozunk 80-99,5 mó1%, gyakorlatilag bármilyen Mg-C kötést tartalmazó vegyülettől mentes, magnézium-diklorid (i) és 0,5-20 mó1% elektron-donor, labilis hidrogéntől mentes ( $D_1$ ) vegyületet (ii) tartalmazó hordozót, amely gömbszemcsés szerkezetű  $D_m$  10-100 mikron tömegszerinti átlagos átmérőjű és olyan szemcseméretű eloszlású, hogy a szemcsék  $D_m$  és a számszerinti átlagos átmérő  $D_n$  aránya nem nagyobb 3-nál, egymás után legalább egy elektron-donor, gyengén kötött hidrogént tartalmazó ( $D_2$ ) vegyülettel, és azután legalább egy, a vanádium és titán vegyület redukálására képes, szerves fém vegyülettel, (2) az első lépésből származó szilárd anyagot folyékony szénhidrogénnel mossuk és (3) a mosott szilárd anyagot összehozzuk folyékony szénhidrogénben oldódó vanádium és titán vegyülettel.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a ( $D_1$ ) elektron-donor vegyületet éterek, tioéterek, karbonsav-észterek, szulfonátok, szulfoxidok, terciér foszfinok, foszforamidok, terciér aminok és szekunder amidok közül választjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a ( $D_2$ ) elektron-donor vegyületet alkoholok, fenolok, primer vagy szekunder aminok, primer amidok és karbonsavak közül választjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy 0,1-2 mólnál kevesebb  $D_2$  vegyületet használunk a hordozó minden mól magnéziumához.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a szerves fém vegyületet szerves alumínium, szerves magnézium és szerves cink vegyületek közül választjuk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy 0,1-2 mól szerves fém vegyületet használunk a hordozó minden mól magnéziumához.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy 0,05-2 mól vanádium vegyületet használunk a hordozó minden mól magnéziumához.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a vanádium és titán vegyületek mennyiségét 50/50-99,5/0,5 V/Ti móltörtnek megfelelően használjuk.

9. Az 1. igénypont szerint előállított katalizátor alkalmazása polietilén, etilén és 3-12 szénatomos alfa-olefin kopolimerei és propilén, etilén és/vagy 1-butén és adott esetben egy nem konjugált dién kopolimereinek előállítására.

30 oldal rajz nélkül  
Léleky R

A meghatalmazott  
S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZÁBADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 33-3733