



H U 0 0 0 2 2 5 3 7 4 B 1

(19) **HU****MAGYAR KÖZTÁRSASÁG**
Magyar Szabadalmi Hivatal(11) Lajstromszám: **225 374**(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 95 02022**(22) A bejelentés napja: **1994. 01. 28.**(51) Int. Cl.: **C08F 210/02** (2006.01)**C08L 23/08** (2006.01)(40) A közzététel napja: **1996. 06. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi

Közlöny és Védjegyértesítőben: **2006. 10. 30.**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/US 94/01052(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 9417112**

(30) Elsőbbségi adatok:

08/010,958 1993. 01. 29. US

(72) Feltalálók:

**Cardwell, Robert S., Lake Jackson, Texas (US);
Kolthammer, Brian W. S., Lake Jackson,
Texas (US)**

(73) Jogosult:

**Dow Global Technologies Inc., Midland,
Michigan (US)**

(74) Képviselő:

**dr. Török Ferenc, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest**

(54)

Eljárás etilén/alfa-olefin interpolimerkészítmény előállítására

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás etilén/ α -olefin interpolimerkészítmények oldatpolimerizációs körülmények között történő előállítására. Az eljárással előállítható interpolimerkészítmények összetétel- és molekulatömeg-eloszlása szabályozott. Az eljárásban legalább egy reaktorban, egy nagyon hatékony homogén katalizátor jelenlétében egy szűk összetétel- és molekulatömeg-eloszlású úgynevezett első polimert állítanak elő, és leg-

alább még egy másik reaktorban egy nagyon hatékony heterogén Ziegler-katalizátort alkalmaznak. A reaktorokat a kívánt reakciótermék függvényében sorosan vagy külön-külön működtetik. Az előállított készítmények jó optikai tulajdonságokkal (például tisztaság és opálosság) és jó fizikai tulajdonságokkal (például modulus, hajlítószilárdság, keménység és szakítószilárdság) rendelkeznek.

HU 225 374 B1

A találmány etilén/ α -olefin interpolimerkészítmények előállítására vonatkozik. Az eljárásban különálló, sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt reaktorokban legalább egy homogén polimerizációs katalizátort és legalább egy heterogén polimerizációs katalizátort alkalmaznak. Az eljárással előállított interpolimerek olyan hőre lágyuló polimerek, amelyek nagyon előnyös tulajdonságokkal, ezen belül jobb ütésszilárdsági és szakítószilárdsági tulajdonságokkal, nagy modulusszal és nagyobb kristályosodási hőmérséklettel jellemezhetők; és öntött vagy formázott cikkek, fóliák és egyéb termékek előállítására alkalmazhatók.

A polietilén és az etilén interpolimerek előállítására számos eljárást, ezen belül szuszpenziós, gázfázisú és oldatfázisú eljárást ismerünk. Ezek közül az oldatfázisú eljárás ipari jelentőségű a 4 330 646 számú amerikai szabadalmi leírásban ismertetett előnyös tulajdonságok révén. Az oldatfázisú eljárás előnyei még jobban ki-domborodnának, ha a polimerizációs hőmérséklet növelhető lenne és a polimerek tulajdonságai szabályozhatók lennének. A 4 314 912 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban magas hőmérsékletű oldatpolimerizációs eljárásban alkalmazható Ziegler-típusú katalizátort ismertetnek. A 4 612 300 számú és a 4 330 646 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett katalizátor és oldatpolimerizációs eljárás szűk molekulatömeg-eloszlású polietilén előállítására alkalmas. A fenti 4 330 646 számú szabadalmi leírásban olyan eljárást is ismertetnek, amely széles molekulatömeg-eloszlású polietilén oldatfázisú előállítására alkalmas. Ezek a heterogén Ziegler-típusú katalizátorokon alapuló eljárások olyan interpolimerek előállítására alkalmasak, amelyek a molekulatömeg-eloszlástól függetlenül széles összetétel-eloszlással jellemezhetők. Az ilyen etilénpolimerek néhány tulajdonsága, például átlátszósága és blokkolásgátló hatása gyenge.

Szűk összetétel-eloszlású etilén interpolimer oldatpolimerizációs előállítási eljárását ismertetik a 4 668 752 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban is. Az ismertetés szerint az eljárással előállított heterogén etilénkopolimer a hagyományos heterogén polimereknél szűkebb összetétel-eloszlású, és az ilyen polimerkészítményekből formázott vagy öntött tárgyak mechanikai, optikai és egyéb fontos tulajdonságai is javulnak. Az ilyen előnyös tulajdonságokkal bíró komplex kopolimerszerkezetek kialakítása a katalizátorkészítmény összetételének és előállításának finom változtatásával szabályozható. A szabályozás nehéz, és a szabályozott paraméterek bármilyen elmozdulása a kívánt tulajdonságok jelentős megváltozásához vezet. A 3 645 992 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan etilén homogén polimer és interpolimer előállítási eljárást ismertetnek, amelyet oldatfázisban 100 °C-nál kisebb hőmérsékleten folytatnak le. Ezek a polimerek „szűk összetétel-eloszlás”-t mutatnak. Ez a meghatározás olyan komonomereloszlásra vonatkozik, amely egy adott polimermolekulában és a kopolimer lényegében összes molekulája között azonos. Az ismertetés szerint az

ilyen komonomerekből javított optikai és mechanikai tulajdonságokkal jellemezhető cikkek állíthatók elő. Hátrányuk azonban a viszonylag alacsony olvadáspont és gyenge hőellenállás.

A 4 701 432 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban változtatható összetétel-eloszlású és/vagy molekulatömeg-eloszlású etilénpolimer előállítására alkalmas katalizátorkészítményeket ismertetnek. Ezek a készítmények egy metallocén és egy nem metallocén átmenetifém-vegyületet tartalmazó hordozós katalizátort és egy aluminoxánt tartalmaznak. A 4 659 685 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett katalizátor kéthordozós katalizátorból (egy metallocénkomplex hordozós katalizátorból és egy nem metallocén átmenetifém-vegyületet tartalmazó hordozós katalizátorból) és egy aluminoxánból áll. Az ilyen katalizátorok az etilénpolimerek előállításának ipari méretű megvalósításánál alapvetően két szempontból hátrányosak. A metallocén és nem metallocén átmenetifém-vegyületek megválasztása és alkalmazásuk aránya ugyan lehetővé teszi a szabályozott molekulaszervezetű polimerek előállítását, azonban az ilyen polimercsaláddal szemben támasztott összes kereskedelmi igénynek megfelelő széles molekulatömeg-tartományú etilénpolimer-szerkezetek túl sok katalizátorkészítményt és változatot igényelnek. Például az aluminoxántartalmú katalizátorkészítmények (amelyeket az átmenetifém miatt általában nagyobb mennyiségben alkalmaznak) a nagyobb hőmérsékletű oldatpolimerizációs eljárásokban nem alkalmazhatók, mert az ilyen mennyiségű alumíniumvegyületek alacsony katalizátorhatékonyságot és alacsony molekulatömegű és széles molekulatömeg-eloszlású etilénpolimereket eredményeznek.

Kíváncsú tehát olyan gazdaságos oldatpolimerizációs eljárás kidolgozása, amely szabályozott összetételű és molekulatömeg-eloszlású etilén interpolimer előállítására alkalmas. Olyan etilén interpolimer előállítási eljárás kidolgozása is kíváncsú, amely kisebb komplexitással és nagyobb rugalmassággal az etilén interpolimerkészítmények teljes skálájának szabályozható előállítására alkalmas. Különösen kíváncsú az olyan etilén interpolimerek gazdaságos előállítása, amelyek javított ütés- és szakítószilárdsággal, optikai tulajdonságokkal, nagy modulusszal és nagyobb hőstabilitással jellemezhetők.

Az alábbiakban olyan interpolimerkészítmények előállítására alkalmas eljárásokat ismertetünk, amelyekkel szabályozott összetételű és molekulatömeg-eloszlású készítmények állíthatók elő. Az eljárásban különálló, sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt reaktorban legalább egy homogén polimerizációs katalizátort és legalább egy heterogén polimerizációs katalizátort alkalmazunk.

A kidolgozott eljárások első változata etilén/alfa-olefin interpolimerkészítmények olyan előállítási eljárására vonatkozik, amely a következő lépésekből áll:

A) etilént és legalább egy másik alfa-olefint legalább egy reaktorban reagáltatunk (I), (Ia), (IV) vagy (V) általános képletű fémkoordinációs komplexet tartal-

mazó homogén katalizátorkészítmény jelenlétében, amelynek kimutatható alumíniumtartalma 250 ppm vagy annál kevesebb, és így egy szűk összetétel- és molekulatömeg-eloszlású első interpolimert tartalmazó oldatot kapunk,

ahol az (I) általános képletben

M jelentése a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötésmóddal kapcsolódik;

Z jelentése egy bört vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

X jelentései egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport,

n értéke 1 vagy 2 és

Y jelentése egy, a Z és M szubsztituensekhez kapcsolódó anionos vagy nem anionos ligandumcsoport, amely nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatomot és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz; és

adott esetben az Y és Z szubsztituensek együttesen egy gyűrűrendszert alkotnak, és

az (Ia) és a (IV) általános képletek esetében A jelentése nem koordináló kompatibilis anion, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal; és

az (V) általános képlet esetében XA^{n-} jelentése $^-X[B(C_6F_5)_3]$, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal;

B) legalább egy másik reaktorban etilént és legalább egy másik alfa-olefint reagáltatunk az A) lépésben alkalmazottnál 10–100 °C-kal magasabb reakcióhőmérsékleten egy heterogén Ziegler-katalizátor jelenlétében, és így egy széles összetétel-eloszlású második interpolimert tartalmazó oldatot kapunk;

ahol a Ziegler-katalizátor a következő komponensekből áll:

i) egy szilárd hordozókomponens, amely magnézium-halogenidből vagy szilícium-oxidból származik, és

ii) egy $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$, $TrX'_{4-q}R^2q$, VOX'_3 vagy $VO(OR')_3$ általános képletű átmenetifém-vegyület, ahol a képletekben

T_r jelentése egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB csoportjához tartozó fém;

q értéke 0 vagy 4 vagy egy ettől kisebb szám;

X' jelentése halogénatom; és

R^1 jelentése 1–20 szénatomos alkil-, aril- vagy cikloalkilcsoport; és

R^2 jelentése alkil-, aril-, aralkil- vagy szubsztituált aralkilcsoport; és

C) az első és második interpolimert tartalmazó oldatokat elegyítjük, és így egy olyan polimeroldatot ka-

punk, amely az etilén/alfa-olefin interpolimerkészítményt tartalmazza; és

D) a C) lépésben kapott polimeroldatból eltávolítjuk az oldószert és kinyerjük az etilén/alfa-olefin interpolimerkészítményt.

A fenti polimerizációs reakciók kivitelezését a két polimertartalmú anyagáram alapos összekeverésének elősegítésére általában oldatpolimerizációs körülmények között végezzük.

10 Homogén katalizátorként olyan metallocén típusú katalizátorokat választunk, amelyek segítségével oldatpolimerizációs körülmények között (például 100 °C-on vagy ettől magasabb hőmérsékleten) elegendően nagy molekulatömegű etilén/alfa-olefin interpolimerek állíthatók elő.

15 Heterogén katalizátorként is olyan katalizátort választunk, amelyek oldatpolimerizációs körülmények között (például 180 °C-on vagy ettől magasabb hőmérsékleten) a polimerek hatékony előállítását teszik lehetővé.

20 A fentiek mellett kidolgoztunk egy olyan második eljárást is, amely szabályozott összetételű és szabályozott molekulatömegű interpolimerkészítmények előállítására alkalmas.

25 Ez a második változat az etilén/alfa-olefin interpolimerek olyan előállítási eljárására vonatkozik, amely a következő lépésekből áll:

A) etilént és legalább egy alfa-olefint legalább egy reaktorban reagáltatunk (I), (Ia), (IV) vagy (V) általános képletű fémkoordinációs komplexet vagy sóját tartalmazó homogén katalizátorkészítmény jelenlétében, amelynek kimutatható alumíniumtartalma 250 ppm vagy annál kevesebb, és így egy szűk összetétel-eloszlású első interpolimert tartalmazó oldatot kapunk,

ahol az (I) általános képletben

35 M jelentése a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötésmóddal kapcsolódik;

40 Z jelentése egy bört vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

45 X jelentései egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

50 Y jelentése egy, a Z és M szubsztituensekhez kapcsolódó anionos vagy nem anionos ligandumcsoport, amely nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatomot és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz; és

55 adott esetben az Y és Z szubsztituensek együttesen egy gyűrűrendszert alkotnak, és

60 az (Ia) és a (IV) általános képletek esetében A jelentése nem koordináló kompatibilis anion, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal; és

az (V) általános képlet esetében XA^{*-} jelentése $-X[B(C_6F_5)_3]$, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal;

B) ezt követően az A) lépésben kapott első interpolimeroldatot legalább egy másik reaktorba vezetjük, amely heterogén Ziegler-katalizátort, etilént és legalább egy másik alfa-olefint tartalmaz, majd a komponenseket az A) lépésben alkalmazottnál 10–100 °C-kal magasabb reakció-hőmérsékleten reagáltatjuk;

ahol a Ziegler-katalizátor a következő komponensekből áll:

- i) egy szilárd hordozókomponens, amely magnézium-halogenidből vagy szilícium-oxidból származik, és
- ii) egy $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$, $TrX'_{4-q}R^2_q$, VOX'_3 vagy $VO(OR')_3$ általános képletű átmenetifém-vegyület, ahol a képletekben

T_r jelentése egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB csoportjához tartozó fém;

q értéke 0 vagy 4 vagy egy ettől kisebb szám;

X' jelentése halogénatom; és

R^1 jelentése 1–20 szénatomos alkil-, aril- vagy cikloalkilcsoport; és

R^2 jelentése alkil-, aril-, aralkil- vagy szubsztituált aralkilcsoport; és

C) a B) lépésben kapott polimeroldatból eltávolítjuk az oldószert, és így etilén/alfa-olefin készítményt kapunk.

A homogén katalizátorkészítmény mindkét fenti eljárásban előnyösen nagy reakcióképességre jellemző viszonyszámot mutat, és a magasabb alfa-olefinek könnyebb polimerizálhatóságát eredményezi.

A homogén etilén interpolimer előállítására alkalmas homogén katalizátorok előnyösen olyan, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó átmenetifémeket tartalmazó monociklopentadienilkomplexek, amelyek a ciklopentadienilgyűrűhöz kapcsolódva egy kötőcsoportként működő ható függő hídkepző csoportot tartalmaznak.

A találmány következő tárgyát az olyan új, etilén és legalább egy alfa-olefin interpolimerjei képezik, amelyek összetétel- és molekulatömeg-eloszlása szabályozott. Az interpolimereket jobb mechanikai, hőmérsékleti és optikai tulajdonságok jellemzik, és a találmány szerinti eljárással előállított polimerkészítmények sokkal előnyösebbek az olyan készítményekhez képest, amelyeket a fenti első eljárásban ismertetett A) és B) lépésekben nyerhető szilárd polimerek egyszerű összekeverésével állítanánk elő.

A találmány szerinti új polimerkészítmények lehetnek etilénhomopolimerek vagy előnyösen etilén és legalább egy 3–20 szénatomos alfa-olefin és/vagy 4–18 szénatomos diolefin polimerizálásával előállított interpolimerek. Különösen előnyösek az etilén és 1-oktén interpolimerek.

A leírásban alkalmazott „interpolimer” kifejezés vonatkozhat például kopolimerre vagy terpolimerre, és azt jelenti, hogy az etilént az interpolimer előállításához legalább még egy másik komonomerrel társítják.

A találmány szerinti homogén polimerek és interpolimerek részletesebb ismertetését a 3 645 992 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban találjuk. Az ismertetés szerint a homogén polimerek és interpolimerek olyan polimerek, amelyekben egy adott interpolimermolekulán belül a komonomer véletlenszerűen oszlik el, és az összes interpolimermolekula etilén/komonomer aránya lényegében azonos; a heterogén interpolimerek pedig olyan polimerek, amelyekben az interpolimermolekulák etilén/komonomer aránya nem azonos.

A leírásban alkalmazott „szűk molekulatömeg-eloszlás” a homogén interpolimerek komonomereloszlására jellemző, és azt jelenti, hogy a homogén interpolimereket csak egyetlen olvadási csúcs jellemzi, a „lineáris” polimerfrakció pedig lényegében hiányzik. A szűk összetétel-eloszlású homogén interpolimereket az SCBDI (Short Chain Branch Distribution Index=rövid láncágazás eloszlás mutatószám) vagy a CDBI (Composition Distribution Branch Index=összetétel eloszlás elágazás mutatószám) is jellemezheti. Az SCBDI vagy DBDI az olyan polimermolekulák tömeg%-ban megadott értéke, amelyek komonomertartalma az összes közepes komonomertartalom 50%-án belül van. Egy polimer CDBI-értékét ismert eljárásokkal könnyen meghatározhatjuk. Ilyen eljárás például a hőmérséklet-növeléssel megvalósított elúciós frakcionálás (amelyet a leírásban „TREF” rövidítéssel jelölünk), és ismertetését megtaláljuk például a következő irodalmi helyeken: Wild és munkatársai: Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441. oldal (1982) vagy 4 798 081 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. A találmány szerinti homogén interpolimerek és kopolimerek szűk összetétel-eloszlására jellemző SCBDI- és CDBI-érték előnyösen nagyobb, mint 30%, elsősorban nagyobb, mint 50%.

A találmány szerinti szűk összetétel-eloszlású homogén interpolimerek és kopolimerek lényegében nem tartalmaznak TREF-eljárással mérhető „nagy sűrűségű” (azaz „lineáris” vagy homopolimer) frakciót. A homogén interpolimerek és polimerek 2 metilcsoport/1000 szénatom vagy ettől kisebb mértékben elágazó frakciót 15 tömeg% vagy ettől kisebb, előnyösen 10 tömeg% mennyiségben tartalmaznak.

A leírásban alkalmazott „széles összetétel-eloszlás” kifejezés a heterogén interpolimerek komonomer-eloszlására jellemző, és azt jelenti, hogy a heterogén interpolimerek egy „lineáris” frakciót tartalmaznak, és ezeket több olvadási csúcs jellemzi (azaz legalább két különböző olvadási csúcspontot mutat). A heterogén interpolimerek és polimerek 2 metilcsoport/1000 szénatom vagy ettől kisebb mértékben elágazó frakciót 10 tömeg% vagy ettől több, előnyösen 15 tömeg% elsősorban 20 tömeg%-nál nagyobb mennyiségben tartalmaznak. A heterogén interpolimerek 25 metilcsoport/1000 szénatom vagy ennél nagyobb mértékben elágazó frakciót is tartalmazhatnak 25 tömeg% vagy ettől kisebb, előnyösen 15 tömeg%-nál kisebb és elsősorban 10 tömeg%-nál kisebb mennyiségben.

A találmány szerinti új polimerkészítmények előállításához alkalmazott homogén polimerek és interpolimerek lehetnek etilénhomopolimerek vagy előnyösen

etilén és legalább egy 3–20 szénatomos alfa-olefin és/vagy 4–18 szénatomos diolefin interpolimerek. Előnyösek az etilén és propilén, 1-butén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén és 1-oktén homogén kopolimerek és különösen előnyösek az etilén és 1-oktén kopolimerek.

A homogén etilénpolimer és a heterogén etilénpolimer egyike vagy mindkettő lehet etilénhomopolimer. Azonban akár a homogén etilénpolimer, akár a heterogén etilénpolimer előnyösen etilén/alfa-olefin interpolimer. Különösen előnyösek az olyan etilénpolimer-készítmények, amelyekben a homogén etilénpolimer és a heterogén etilénpolimer egyaránt etilén/alfa-olefin interpolimer.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazott homogén etilénpolimer és heterogén etilénpolimer mindegyikét külön-külön reaktorokban állíthatjuk elő, majd a találmány szerinti interpolimerkészítmények előállításához összekeverjük.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazott homogén etilénpolimert és heterogén etilénpolimert több, sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt reaktorból álló rendszerben állítjuk elő. A több reaktorból álló rendszerben legalább egy reaktorban a homogén etilénpolimert és legalább egy reaktorban a heterogén etilénpolimert állítjuk elő. Az eljárás előnyös kivitelezésében sorosan kapcsolt reaktorokat alkalmazunk, hogy a heterogén katalizátor által megengedett magas katalizátor-hőmérséklet előnyeit a legjobban kihasználhassuk. Sorosan kapcsolt reaktorok alkalmazása esetén az A) lépésből származó polimerizációs reakcióterméket közvetlenül (azaz sorosan) a B) lépés reaktorába vagy reaktoraiba tápláljuk be az etilén/alfa-olefin reagensekkel, katalizátorral és oldószerrel együtt.

A találmány szerinti eljárásban hatásosan polimerizálható egyéb telítetlen monomer lehet például egy etilénszerűen telítetlen monomer, konjugált vagy nem konjugált dién vagy egy polién. Előnyösek például a következő monomerek: 2–10 szénatomos alfa-olefin, elsősorban az etilén, 1-propén, 1-butén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén és 1-oktén, továbbá a sztirol, halogén- vagy alkilszubsztituált sztirol, vinil-benzociklobután, 1,4-hexadién, ciklopentén, ciklohexén és ciklooktén.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható etilénpolimer-készítmények sűrűségét az ASTM D-792 szabvány szerinti eljárással mérjük, és a sűrűség értéke általában $0,87 \text{ g/cm}^3$ -től $0,965 \text{ g/cm}^3$ -ig, előnyösen $0,88 \text{ g/cm}^3$ -től $0,95 \text{ g/cm}^3$ -ig és elsősorban $0,9 \text{ g/cm}^3$ -től $0,935 \text{ g/cm}^3$ -ig terjed. Az etilénpolimer-készítmények előállításához alkalmazott homogén etilénpolimerek sűrűsége általában $0,865 \text{ g/cm}^3$ -től $0,92 \text{ g/cm}^3$ -ig, előnyösen $0,88 \text{ g/cm}^3$ -től $0,915 \text{ g/cm}^3$ -ig és elsősorban $0,89 \text{ g/cm}^3$ -től $0,91 \text{ g/cm}^3$ -ig terjed. Az etilénpolimer-készítmények előállításához alkalmazott heterogén etilénpolimerek sűrűsége általában $0,9 \text{ g/cm}^3$ -től $0,965 \text{ g/cm}^3$ -ig, előnyösen $0,9 \text{ g/cm}^3$ -től $0,95 \text{ g/cm}^3$ -ig és elsősorban $0,915 \text{ g/cm}^3$ -től $0,935 \text{ g/cm}^3$ -ig terjed.

A homogén katalizátor alkalmazásával előállított és etilénpolimer-készítménnyel társított etilénpolimer mennyisége a készítmény tömegére számolva általában 15–85 tömeg%, előnyösen 25–75 tömeg%.

A találmány szerinti etilénpolimer-készítmények molekulatömegét kényelmesen az ASTM D-1238 szerinti 190C/2,16 kg feltétel (formálisan E. feltétel, más néven I₂) előírásai szerint meghatározott folyási mutatószámmal jelöljük. A folyási mutatószám a polimer molekulatömegével fordítva arányos. Ennek megfelelően minél nagyobb a molekulatömeg, annál kisebb a folyási mutatószám; azonban ez az összefüggés nem lineáris. A találmány szerinti készítményekben alkalmazható etilénpolimer-készítmények folyási mutatószáma általában $0,1 \text{ g/10 másodperctől } 100 \text{ g/10 percig}$, előnyösen $0,3 \text{ g/10 perctől } 30 \text{ g/10 percig}$ és elsősorban $0,5 \text{ g/10 perctől } 10 \text{ g/10 percig}$ terjed.

A találmány szerinti polietilénkészítmények tartalmazhatnak még adalék anyagokat, mint például oxidációgátló szereket (például gátolt fenolszármazékokat, mint például a Ciba Geigy Corp. által forgalmazott, Irganox kereskedelmi nevű szert), foszfátokat (például a Ciba Geigy Corp. által forgalmazott, Irgafos 168 kereskedelmi nevű szert), tapadásjavító szert [például polizobutilént (PIBI)], blokkolásgátló szert vagy színezékeket. Ezeket olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a találmány szerinti készítmények javított tulajdonságait ne befolyásolják.

A homogén katalizátor ismertetése

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható homogén katalizátorok olyan monociklopentadienil-átmeneti-fém komplexek, amelyeket mesterséges geometriájú fémkomplex néven ismerünk. Ezek a katalizátorok nagyon hatékonyak, ami azt jelenti, hogy elegendően hatékonyak ahhoz, hogy a polimerben maradó katalizátor a polimer minőségét ne befolyásolja. A detektálható fématom (a leírásban alkalmazott jelölése „M”) 10 ppm vagy ettől kevesebb, és ha a megfelelő kokatalizátort (például a leírásban ismertetett aluminoxánok egyikét) alkalmazzuk, a detektálható alumíniummaradék 250 ppm vagy ettől kevesebb. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott megfelelő mesterséges geometriájú katalizátor előnyösen olyan mesterséges geometriájú katalizátor, amelyet a 416 815 számon publikált európai szabadalmi leírásban ismertetnek. A találmány szerinti polimerek előállításához jól alkalmazhatók még az 5 026 798 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi iratban ismertetett monociklopentadienil-átmeneti-fém olefin polimerizációs katalizátorok is.

A fentiekben ismertetett katalizátorok további jellemzője, hogy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fémet és egy mesterséges indukálócsoporthoz helyettesített delokalizált π -kötésű csoportot tartalmazó fémkoordinációs csoportot tartalmaznak, és a komplex fématom körüli mesterséges geometriai elrendezése olyan, hogy a fématomnál a delokalizált, helyettesített π -kötésű csoport középpontja és legalább egy további szubsztituens középpontja közötti szög kisebb, mint az ilyen mesterségesen indukált szubsztituens nem tartalmazó, hasonló π -kötésű csoportot tartalmazó hasonló komplex megfelelő szöge; továbbá, hogy az ilyen komplexek több mint egy delokalizált szubsztituált π -kötésű csoportot tartalmaznak; és a

komplex mindegyik fématomjához csak egy ilyen gyűrűs, delokalizált, szubsztituált π -kötésű csoport kapcsolódik. A katalizátor még egy aktiválókatalizátort is tartalmaz.

Az előnyös katalizátor olyan (I) általános képletű vegyület, amelyben

M jelentése egy, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötés móddal kapcsolódik;

Z jelentése egy bór vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjából elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

X jelentése egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

Y jelentése egy, a Z és M szubsztituensekhez kapcsolódó anionos vagy nem anionos ligandumcsoport, amely nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatomot és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz; és adott esetben az Y és Z szubsztituensek együttesen egy gyűrűrendszert alkotnak.

Még előnyösebb katalizátor az olyan (II) általános képletű vegyület, amelyben

R¹ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, alkil-, aril- vagy szililcsoport vagy ezek elegyei, és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz;

X jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy hidrid-, alkil-, aril-, szilil-, aril-oxi-, alkoxi-, amid- vagy sziloxics csoport vagy ezek elegyei, és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő csoportot tartalmaz;

Y jelentése -O- vagy -S- vagy -NR*- vagy -PR*- általános képletű csoport vagy egy semleges két elektrondonort tartalmazó ligandum, amely lehet OR*, SR*, NR*₂ vagy PR*₂ általános képletű csoport;

M jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal; és

Z jelentése SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ vagy BR* általános képletű csoport, amelyben

R* jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó alkil-, aril-, szilil- vagy halogénezett alkil- vagy arilcsoport vagy az Y vagy Z csoport vagy mindkét csoport egy vagy több R* csoportja egy egybeépült gyűrűrendszert alkot; és

n értéke 1 vagy 2.

A legelőnyösebb komplex vegyületek az (III) általános képletű amido-szilán- vagy amido-alkándiil-vegyületek, amelyek képletében

M jelentése titán-, cirkónium- vagy hafniumatom, amely a ciklopentadienilcsoporthoz η^5 kötés móddal kapcsolódik;

R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy legfeljebb 7 szénatomos alkil- vagy arilcsoport vagy ezek elegyei vagy szililcsoport;

E jelentése szilícium- vagy szénatom;

5 X jelentése halogénatom, hidridcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-, aril-, aril-oxi- vagy alkoxics csoport vagy szililcsoport;

m értéke 1 vagy 2; és

n értéke 1 vagy 2.

10 A fentiekben ismertetett nagyon előnyös fémkkoordinációs vegyületek jellemző képviselői az olyan vegyületek, amelyekben az amidcsoportokhoz kapcsolódó R szubsztituens jelentése például metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- vagy hexilcsoport (beleértve az izomereket is), vagy norbornil-, benzil- vagy fenilcsoport;

15 a ciklopentadienilcsoport jelentése például ciklopentadienil-, indenil-, tetrahidroindenil-, fluorenil- vagy oktahidrofluorenilcsoport; és a ciklopentadienilcsoportokhoz kapcsolódó R' szubsztituens jelentése például

20 hidrogénatom vagy metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- vagy hexilcsoport (beleértve az izomereket is) vagy norbornil-, benzil- vagy fenilcsoport; és X jelentése például klór-, bróm- vagy jódatom vagy metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- vagy hexilcsoport (beleértve az izomereket is) vagy norbornil-, benzil- vagy fenilcsoport.

Ilyen vegyületek például a következők:

(terc-butil-amido)-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-1,2-etándiil-cirkónium-diklorid,

30 (terc-butil-amido)-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-1,2-etándiil-titán-diklorid,

(metil-amido)-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-1,2-etándiil-cirkónium-diklorid,

35 (metil-amido)-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-1,2-etándiil-titán-diklorid,

(etil-amido)-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-metilén-titán-diklorid,

(terc-butil-amido)-dibenzil-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-szilán-cirkónium-dibenzil,

40 (benzil-amido)-dimetil-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-szilán-titán-diklorid,

(fenil-foszfido)-dimetil-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-szilán-cirkónium-dibenzil,

45 (terc-butil-amido)-dimetil-(tetrametil- η^5 -ciklopentadienil)-szilán-titán-dimetil.

A katalizátorkészítményeket úgy állítjuk elő, hogy a fémkomplexvegyületeket megfelelő aktiválószerrel vagy kokatalizátorral vagy kokatalizátoreleggyel reagáltatjuk. A találmány szerinti eljárásban jól alkalmazható kokatalizátorok a polimer vagy oligomer aluminoxánok, elsősorban a nem aromás szénhidrogén oldószerekben oldódó aluminoxánok, valamint az inert, kompatibilis, nem koordináló ionképző vegyületek vagy ezek kombinációi. Az előnyös kokatalizátorok inert nem koordináló bórvegyületeket tartalmaznak.

A találmány szerinti polimerek polimerizálásához alkalmazható aktív ionos katalizátorok olyan (IV) általános képletű vegyületek, amelyekben

60 M jelentése egy, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötés-móddal kapcsolódik;

Z jelentése egy bór vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

X jelentése egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

A⁻ jelentése egy nem koordináló kompatibilis anion.

A találmány szerinti ionos katalizátorok előállítására alkalmazható eljárások egyik változatában úgy járunk el, hogy reagáltatunk:

a) legalább egy első komponenst, amely egy, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém fentiekben ismertetett monociklopentadienilszármazéka, amely legalább egy olyan szubsztituenset hordoz, amely a következőkben ismertetésre kerülő második komponens kationjával reagál; ez az első komponens a vegyértékénél kisebb koordinációs számú kation kialakítására alkalmas; és

b) legalább egy második komponenst, amely egy Brönsted-sav és egy nem koordináló kompatibilis anion sója.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható ionos katalizátorok előállításához megfelelő második komponensek egy protonleadásra képes Brönsted-sav-kationt és egy kompatibilis nem koordináló aniont tartalmaznak. Előnyös anionok töltéshordozó fémet vagy fémmagot tartalmazó egyszerű koordinációs komplexek. Az ilyen anionok viszonylag nagyok (terjedelmesekek), képesek a két komponens reagálásával képződő IV. csoporthoz tartozó fémet tartalmazó aktív katalizátorok stabilizálására, emellett elegendően labilisak az olefin-, diolefin-, acetilényszerűen telítetlen vegyületcsoportokkal vagy egyéb semleges Lewis-bázisokkal, mint például éterekkel vagy nitrilekkel való helyettesítéshez. Az egyetlen fém- vagy fémes atomot tartalmazó koordinációs komplexekből álló aniontartalmú vegyületek természetesen jól ismertek, és közülük számos vegyület, elsősorban az anionrészben egyetlen bóratomot tartalmazó ilyen vegyületek a kereskedelemben beszerezhetők. Ezek közül előnyösek az egyetlen bóratomot tartalmazó koordinációs komplexből felépülő anionokat tartalmazó sók.

A találmány szerinti katalizátorok előállításához alkalmazható második komponens nagyon előnyösen olyan

(L-H)⁺[A]⁻ általános képletű vegyület, amelyben

L jelentése egy semleges Lewis-bázis;

(L-H)⁺ jelentése egy Brönsted-sav; és

[A]⁻ jelentése egy kompatibilis, nem koordináló anion.

Az [A]⁻ anion még előnyösebben olyan [BQ_n]⁻ általános képletű csoport, amelyben

B jelentése 3 vegyértékű bór és

Q jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy hidrid-, dialkil-amino-, halogénid-, alkoxi-, aril-oxi-,

szénhidrogén- vagy legfeljebb 20 szénatomos szubsztituált szénhidrogéncsoport, azzal a feltétellel, hogy legfeljebb egy Q szubsztituens lehet halogénatom.

5 A találmány szerinti javított katalizátorok előállításához második komponensként alkalmazott bórvegyületek jellemző képviselői például trialkilszubsztituált ammóniumsók, mint például trietil-ammónium-tetrafenil-borát, tripropil-ammónium-tetrafenil-borát, trisz(n-butil)-ammónium-tetrafenil-borát, trimetil-ammónium-tetrakis(p-tolil)-borát, tributil-ammónium-tetrakis(pentafluor-fenil)-borát, tripropil-ammónium-tetrakis(2,4-dimetil-fenil)-borát, tributil-ammónium-tetrakis(3,5-dimetil-fenil)-borát és trietil-ammónium-tetrakis(3,5-ditri-
10 fluor-metil-fenil)-borát. Szintén megfelelőek az N,N-dialkil-anilinsók, mint például N,N-dimetil-anilin-tetrafenil-borát, N,N-diethyl-anilin-tetrafenil-borát és N,N,2,4,6-pentametil-anilin-tetrafenil-borát stb.; dialkil-ammóniumsók, mint például diizopropil-ammónium-tetrakis(pentafluor-fenil)-borát és diciklohexil-ammónium-tetrafenil-borát stb.; és trialkil-foszfóniumsók, mint például trifenil-foszfónium-tetrafenil-borát, trisz(metil-fenil)-foszfónium-tetrakis(pentafluor-fenil)-borát és trisz(dimetil-fenil)-foszfónium-tetrafenil-borát.

25 Előnyös ionos katalizátorok az olyan (V) általános képletű vegyületek, amelyek szerkezetéből következően a töltések szétválasztottsága korlátozott; a képletben

M jelentése egy, a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötés-móddal kapcsolódik;

Z jelentése egy bór vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

40 X jelentése egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

XA⁺ jelentése $-X[B(C_6F_5)_3]$ általános képletű csoport.

45 Ez a kationos komplex vegyületcsoport kényelmesen úgy állítható elő, hogy egy (I) általános képletű vegyületet, amelyben Cp* és M jelentése, valamint n értéke azonos a fentiekben meghatározottakkal, trisz(pentafluor-fenil)-borán kokatalizátorral reagáltatunk olyan körülmények között, amely hatására az X csoport kilép, és a $-X[B(C_6F_5)_3]$ anion kialakul.

50 A fentiekben ismertetett ionos katalizátorban X jelentése előnyösen 1–10 szénatomos szénhidrogéncsoport és még előnyösebben metil- vagy benzilcsoport.

55 A fentiekben ismertetett vegyületek szerkezetét korlátozott töltésszétválasztódás jellemzi. Megjegyezzük azonban, hogy a katalizátor, elsősorban a szilárd katalizátor nem lehet teljesen töltésszétválasztott szerkezetű. Ez azt jelenti, hogy az X csoport az M fém-

atomhoz részleges kovalens kötéssel kötődő csoport marad. Emiatt a katalizátort az (Ia) általános képlettel is jellemezhetjük.

A katalizátort előnyösen úgy állítjuk elő, hogy a periódusos rendszer IV. csoportjából fémeket tartalmazó vegyületet egy inert oldószerben, mint például egy szerves folyadékban a trisz(pentafluor-fenil)-boránnal reagáltatjuk. A trisz(pentafluor-fenil)-borán egy ismert eljárásokkal előállítható, könnyen beszerezhető Lewis-sav. A vegyületet Marks és társai: J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623–3625 irodalmi helyen ismertetettek szerint cirkocénvegyületekből az alkilcsoport kivonására alkalmazzák.

A homogén katalizátor vagy egyáltalán nem, vagy csak kis mennyiségű alumíniumkatalizátort tartalmaz (azaz az Al:M tömegarány 3:1-től 100:1-ig terjed). A homogén katalizátorként alkalmazható kationos komplexek például egy további aktivátorral, mint például egy alkil-aluminoxánnal tovább aktiválhatók. Előnyös koaktivátor például a metil-aluminoxán, propil-aluminoxán vagy izobutil-aluminoxán vagy ezek valamilyen elegye. Kokatalizátorként alkalmazható az úgynevezett módosított metil-aluminoxán is. Az ilyen módosított aluminoxánok előállítására alkalmas eljárást ismeretnek például a 4 960 878 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Az aluminoxánok előállítását végezhetjük például a 4 544 762, 5 015 749, 5 041 583, 5 041 584 vagy 5 041 585 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárással is.

A szűk összetétel- és molekulatömeg-eloszlású etilén interpolimerek előállítására alkalmas homogén katalizátorok egy inert hordozóra felvitt katalizátorok is lehetnek. A hordozó tipikusan lehet bármilyen szilárd, elsősorban porózus hordozó, mint például talkum vagy egy szervesetlen oxid vagy egy gyantás hordozó, mint például egy poliolefin. A hordozó előnyösen egy finom szemcsés szervesetlen oxid.

A találmány szerinti eljárásban jól alkalmazható szervesetlen oxidok például a periódusos rendszer IIA, IIIA, IVA vagy IVB csoportjából fémek oxidjai, mint például a szilícium-oxid, alumínium-oxid és szilícium-oxid-alumínium-oxid, valamint ezek elegyei. Egyéb, akár önmagában, akár a szilícium-oxiddal, alumínium-oxiddal vagy szilícium-oxid-alumínium-oxiddal kombinált szervesetlen oxidként alkalmazhatunk még például magnézium-oxidot, titán-oxidot vagy cirkónium-oxidot is. Alkalmazhatunk még egyéb, megfelelő hordozókat, például finom szemcsés poliolefineket, mint például finom szemcsés poliolefineket is.

A fém-oxidok általában egy olyan felületi savas hidroxilcsoportot is tartalmaznak, amelyek a reakciószuszpenzióhoz adott homogén katalizátorkomponenssel reagálnak. A szervesetlen oxid hordozókat az alkalmazás előtt dehidratáljuk, azaz a víz eltávolítására és a felületi hidroxilcsoportok számának csökkentésére alkalmas hőkezelésnek vetjük alá. A kezelést vákuumban vagy egy vízmentes inert gázzal, mint például nitrogénnel végzett öblítés mellett 100–1000 °C, előnyösen 300–800 °C hőmérsékleten végezzük.

A nyomás nem kritikus. A hőkezelés időtartama a felületi hidroxilcsoportok egyensúlybeállításától függően 1–24 óra vagy ettől rövidebb vagy hosszabb.

A heterogén katalizátor ismertetése

A találmány szerinti eljárásban jól alkalmazható tipikus heterogén katalizátorok a magas polimerizációs hőmérsékletű oldatpolimerizációs eljárásokban különösen hatékony Ziegler-típusú hordozós katalizátorok. Ilyen készítmények például a szerves magnéziumvegyületeket, alkil-halogenideket vagy alumínium-halogenideket és sósavat, valamint egy átmenetifém-vegyületet tartalmazó készítmények. Ezek jellemző példái ismertetik a 4 314 912, 4 547 4755 és 4 612 300 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A különösen jól alkalmazható szerves magnéziumvegyületek közé tartoznak például a szénhidrogénekben oldható di(szénhidrogén)-magnézium-vegyületek, mint például a magnézium-dialkil- és magnézium-diaryl-vegyületek. Jól alkalmazható magnézium-dialkil-vegyület elsősorban például az n-butyl-szek-butyl-magnézium, diizopropil-magnézium, di-n-hexil-magnézium, izopropil-n-butyl-magnézium, etil-n-hexil-magnézium, etil-n-butyl-magnézium, di-n-oktil-magnézium és az egyéb 1–20 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó ilyen vegyületek. Jól alkalmazható magnéziumvegyület például a difenil-magnézium, dibenzil-magnézium és ditilil-magnézium. Megfelelő szerves magnéziumvegyületek például az alkil- és aril-magnézium-alkoxidok és aril-oxidok, valamint az aril- és alkil-magnézium-halogenidek, de kívánatosabbak a halogénmentes szerves magnéziumvegyületek.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható halogénforrások közé tartoznak az aktív fémeket nem tartalmazó halogenidek, fémtartalmú halogenidek (fém-halogenidek) és a hidrogén-klorid.

A fémeket nem tartalmazó halogenidek közül megfelelők az olyan R'X általános képletű vegyületek, amelyekben R' jelentése hidrogénatom vagy egy aktív egyvegyértékű szerves csoport és az X jelentése halogénatom. A fémeket nem tartalmazó halogenidek közül különösen jól alkalmazhatók például a hidrogén-halogenidek és az aktív szerves halogenidek, mint például a terc-alkil-halogenidek, allil-halogenidek, benzil-halogenidek, amelyekben a szénhidrogén-csoport jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal. Az aktív szerves halogenid olyan szénhidrogén-halogenid, amely egy legalább olyan aktív, labilis halogénatomot, azaz egy másik vegyületnek könnyen átadható halogénatomot tartalmaz, mint a szek-butyl-klorid, előnyösen a terc-butyl-klorid halogénatomja. A szerves monohalogenideken kívül természetesen jól alkalmazhatók a fentiekben ismertetett vegyületekhez hasonló aktivitású szerves dihalogenidek, trihalogenidek és egyéb polihalogenidek is. Az aktív fémeket nem tartalmazó halogenidek jellemző előnyös képviselője például a hidrogén-klorid, hidrogén-bromid, terc-butyl-klorid, terc-amil-bromid, allil-klorid, benzil-klorid, krotil-klorid, metil-vinil-karbonil-klorid, krotil-klorid, metil-vinil-karbinil-klorid, a fenil-etil-bromid és a difenil-metil-klorid. A legelőnyös-

sebb a hidrogén-klorid, terc-butil-klorid, allil-klorid és benzil-klorid.

A találmány szerinti eljárásban jól alkalmazható fém-halogenidek például az olyan $MR_{y-a}X_a$ általános képletű vegyületek, amelyekben

M jelentése egy, a periódusos rendszer IIB, IIIA vagy IVA csoportjához tartozó fémtom;

R jelentése egy vegyértékű szerves csoport;

X jelentése halogénatom;

y jelentése az M vegyértékének megfelelő szám; és a értéke 1-től y-ig terjedő szám.

Előnyös fémtartalmú halogenidek az olyan $AlR_{3-a}X_a$ általános képletű alumínium-halogenidek, amelyekben

R jelentése egymástól függetlenül a fentiekben meghatározottakkal azonos szénhidrogén-, mint például alkilcsoport;

X jelentése halogénatom; és

a jelentése 1-től 3-ig terjedő szám.

A legelőnyösebbek az alkil-alumínium-halogenidek, mint például az etil-alumínium-szekviklorid, dietil-alumínium-klorid, etil-alumínium-diklorid és dietil-alumínium-bromid, és különösen előnyös az etil-alumínium-diklorid. Ezenkívül megfelelően alkalmazhatók a fém-halogenidek, mint például az alumínium-triklorid vagy egy alumínium-trikloridot és alkil-alumínium-halogenidet tartalmazó elegy vagy egy trialkil-alumínium-vegyület.

A fentiekben ismertetett szerves magnéziumvegyületek szerves csoportjai, például az R'' szubsztituens és a halogénforrások szerves csoportjai, például az R és R' szubsztituensek bármilyen olyan szerves csoportok is lehetnek, amelyek nem tartalmaznak a hagyományos Ziegler-katalizátorokat mérgező funkciós csoportokat.

A magnézium-halogenidet a szerves magnéziumvegyület és a halogénforrás alkalmazásával előformált készítményként is előállíthatjuk, vagy az előállítást in situ végezzük úgy, hogy egy megfelelő oldószerben vagy reakcióközegben összekeverjük az 1. szerves magnéziumvegyületet és a 2. halogénforrást, majd hozzákeverjük a katalizátorkomponenseket.

A hordozós katalizátorkomponens előállításához alkalmazott átmenetifém-komponens bármilyen hagyományos Ziegler-Natta-típusú átmenetifém-vegyület lehet. Az átmenetifém-komponens tipikusan egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB csoportjához tartozó fém. Az átmenetifém-komponens tipikusan olyan vegyület, amely a következő általános képlettel jellemezhető:

$TrX'_{4-q}(OR^1)_q$, $TrX'_{4-q}R^2_q$, VOX'_3 és $VO(OR^1)_3$ – a képletben

Tr jelentése egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB, előnyösen IVB vagy VB csoportjabeli fém, előnyösen titán-, vanádium- vagy cirkóniumatom;

q értéke 0–4; X' jelentése halogénatom;

R¹ jelentése 1–20 szénatomos alkil-, aril- vagy cikloalkilcsoport; és

R² jelentése például alkil-, aril-, aralkil- vagy helyettesített aralkilcsoport.

Az aril-, aralkil- és helyettesített aralkilcsoportok 1–20, előnyösen 1–10 szénatomot tartalmaznak. Ha az átmenetifém-vegyület olyan R² szubsztituenset tartalmaz, amelynek jelentése alkil-, cikloalkil-, aril- vagy aralkilcsoport, a szénhidrogéncsoport előnyösen nem tartalmaz a fém-szén kötéshez képest béta-helyzetű hidrogénatomot. Jellemző képviselők például a következő aralkilcsoportok: metil-, neopentil-, 2,2-dimetil-hexil-csoport vagy arilcsoportok, mint például a benzilcsoport; vagy cikloalkilcsoportok, mint például az 1-norbornilcsoport. Kívánt esetben a fenti átmenetifém-vegyületek kombinációi is alkalmazhatók.

Az átmenetifém-vegyületek jellemző képviselői a következő vegyületek:

15 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ és $Ti(O-n-C_4H_9)_4$.

Jellemző vanádiumvegyületek a következők:

VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)_3$ és $VO(OC_4H_9)_3$.

20 Jellemző cirkóniumvegyületek a következők:

$ZrCl_4$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$ és $ZrCl_2(OC_4H_9)_3$.

Amint azt a fentiekben ismertettük, az átmenetifém-vegyület elegyek is jól alkalmazhatók. A hordozóval társított átmenetifém-vegyületek száma nem korlátozott. Bármilyen átmenetifém-halogenid és -alkoxid, valamint ezek elegyei is jól alkalmazhatók. A fentiekben ismertetett átmenetifém-vegyületek közül különösen jól alkalmazható a vanádium-tetraklorid, vanádium-oxi-klorid, titán-tetraizopropoxid, titán-tetrabutoxid és a legelőnyösebb a titán-tetraklorid.

35 Megfelelő katalizátorok állíthatók elő inertoxid-hordozók és átmenetifém-vegyületek alkalmazásával is. Ilyen oldatpolimerizációs eljárásokban alkalmazható készítményeket ismertetnek az 5 231 151 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A katalizátor előállításához alkalmazott szerves hordozó bármilyen olyan fentiekben ismertetett szemcsés oxid vagy kevert oxid, amelyet hő- vagy kémiai kezeléssel lényegében adszorbeált nedvességmentesre dehidratálunk.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható szerves oxidok fajlagos szemcsemérete, felszíne, pórustérfogata és felületi hidroxilcsoportjainak száma nem kritikus. Azonban a találmány szerinti eljárásban alkalmazható szerves oxidok megválasztásánál ezeket a jellemzőket gyakran figyelembe kell venni, mert ezek határozzák meg a katalizátorkészítmények előállításához alkalmazott szerves oxidok mennyiségét, és a katalizátorkészítmények segítségével előállított polimerek tulajdonságait is befolyásolják. Optimális eredményeket általában olyan szerves oxidok alkalmazásával kapunk, amelyek átlagos szemcsemérete 1–100 μm , előnyösen 2–20 μm ; felszíne 50–1000 m^2/g , előnyösen 100–400 m^2/g ; és pórustérfogata 0,5–3,5 cm^3/g , előnyösen 0,5–2 cm^3/g .

A katalizátor hatékonyságának további javítására a hordozó felületének módosítása is kívánatos lehet. A felületmódosítást úgy végezhetjük, hogy a hordozót, mint például szilícium-oxidot, alumínium-oxidot vagy szilícium-

cium-oxid–alumínium-oxidot specifikusan kezeljük. A hordozó módosítására alkalmazott szer elsősorban egy, a periódusos rendszer IIA és IIIA csoportjából fém tartalmú szerves fémvegyület. A szerves fémvegyület még előnyösebben magnéziumot és alumíniumot tartalmazó szerves fémvegyület, elsősorban olyan R^1MgR^2 és $R^1R^2AlR^3$ általános képletű magnézium- és alumínium-alkil-vegyület és ezek elegyei, amelyekben R^1 , R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül alkil-, aril-, cikloalkil-, aralkil-, alkoxid-, alkenil-dienil- vagy alkenilcsoport.

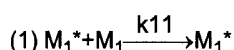
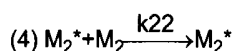
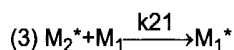
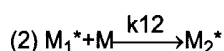
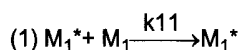
Ezek a szénhidrogén-csoportok 1–20, előnyösen körülbelül 1–10 szénatomot tartalmaznak.

A felületmódosítást úgy végezzük, hogy a hordozó szuszpenziójához megfelelő oldószerben hozzáadjuk a szerves fémvegyületet. A megfelelő oldószerben lévő szerves fémvegyület és a hordozó érintkeztetését 20–100 °C-on 30–180 percig, előnyösen 60–90 percig végezzük. A hordozó szuszpendálására alkalmazott oldószer minden olyan oldószer lehet, amelyet a szerves fémvegyület oldására alkalmazunk, a két oldószer előnyösen azonos.

A szabályozott összetétel- és molekulatömeg-eloszlású interpolimerkészítmények előállításának egyszerű kivitelezéséhez a mesterséges geometriájú katalizátorkomponenst és a Ziegler-típusú átmenetifém katalizátorkomponenst különböző reaktivitási viszony-számmal kell alkalmazni. A homogén katalizátor reakti-vitási viszony-száma lehet nagyobb, mint a heterogén katalizátor reaktivitási viszony-száma. Az ilyen esetekben az első reaktorban képződő szűk összetétel- és molekulatömeg-eloszlású polimer-molekulák a teljes interpolimer-termék hőellenállását és a gyanta kristályo-sodási tulajdonságait befolyásolják. Az első reaktorba bevezetett homogén katalizátor reaktivitási viszony-száma előnyösen például kisebb, mint a heterogén katali-zátor reaktivitási viszony-száma azért, hogy az eljárás a lehető legegyszerűbb legyen, és a lehető legmegfele-lőbb összetételű interpolimerkészítményt kapjuk.

A metallocén- és átmenetifém-komponensek reakti-vitási viszony-száma meg határozására jól ismert el-járásokat alkalmazhatunk. Ilyen eljárást ismertetnek például a következő irodalmi helyen: „Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copoly-merization”, M. Fineman és S. D. Ross, J. Polyme Science 5, 259 (1950); vagy „Copolymerization”, F. R. Mayo és C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950).

A reaktivitási viszony-szám meghatározására széles körben alkalmazott kopolimerizációs modell például a következő egyenleteken alapul:



Az egyenletekben

M_1 és M_2 jelentése monomermolekula; és

M_1^* és M_2^* jelentése az a növekvő polimer lánc, amelyhez az M_1 és M_2 monomer molekulák a leg-valószínűbben kapcsolódnak.

M_1 jelentése tipikusan etilén-csoport és

M_2 jelentése tipikusan alfa-olefin-komonomer.

A k_{ij} értékek a jelzett reakciók sebességállandói.

Ebben az esetben a k_{11} az a sebesség, amelynél az etilénegység beépül egy olyan növekvő polimer lánc-ba, amelybe az előzőleg beépült monomeregység is etilén volt. A reaktivitási viszony-számok a következők: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ és $r_2 = k_{22}/k_{21}$, amelyekben a k_{11} , k_{12} , k_{22} és k_{21} sebességállandók az olyan katalizátorhelyhez hoz-záadott (1) etilén vagy (2) komonomer sebességi állan-dók, ahol az utolsó polimerizált monomer (1) etilén (k_{1x}) vagy (2) komonomer (k_{2x}) volt. Egy adott katali-zátor alacsonyabb r_1 értéke egy rögzített reakciókörnye-zetben egy nagyobb komonomertartalmú interpolimer képződését eredményezi. A találmány előnyös változa-tában a homogén katalizátor reaktivitási viszony-száma a heterogén katalizátorénak kisebb mint a fele.

A találmány gyakorlati kivitelezésében tehát a ho-mogén katalizátor nagyobb komonomertartalmú poli-mer előállítását teszi lehetővé, mint a heterogén katali-zátor alacsony komonomerkoncentrációjú reakciókör-nyezetben történő előállítás esetén. Az első reaktorból a második reaktorba való belépéskor a komonomer-koncentráció a második reaktorban lecsökken. A hete-rogén katalizátor reakciókörnyezete tehát egy alacsony komonomertartalmú polimer képződést idéz elő. Az ilyen reakciókörülmények között képződött polimer jól meghatározott szűk összetétel- és molekulatömeg-el-oszlással jellemezhető. A képződő teljes interpolimer-termékre jellemző, hogy a katalizátor, a komonomerek és a reakció-hőmérséklet megválasztásával gazdasá-gosan és reprodukálhatóan könnyen szabályozható. Ezen túlmenően a komonomerkoncentrációk és kon-verziók reaktoronkénti egyszerű változtatásával az in-terpolimer-termékek széles köre állítható elő.

A találmány szerinti új készítmények előállításához alkalmazott heterogén polimer és interpolimer le-hetnek etilénhomopolimerek vagy előnyösen etilén és legalább egy 3–20 szénatomos alfa-olefin és/vagy 4–18 szénatomos diolefin interpolimer. Különösen előnyösek az etilén és 1-oktén heterogén kopolimerek.

A polimerizáció

A találmány szerinti polimer előállításához alkal-mazott polimerizációs körülmények általában az oldat-polimerizációs körülményekkel azonosak, azonban más eljárást is alkalmazhatunk. A megfelelő katalizátor és polimerizációs körülmények megválasztásával szuszpenzió- vagy gázipolimerizációs eljárást is alkal-mazhatunk.

A találmány szerinti eljárás kivitelezéséhez különö-sen jól alkalmazhatók a többreaktoros polimerizációs eljárások, mint például a 3 914 342 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi iratban ismertetett el-járás. A reaktorokat sorba vagy párhuzamosan kap-

csolhatjuk úgy, hogy a reaktorok egyikében legalább egy mesterséges geometriájú katalizátort, és legalább egy másik reaktorban legalább egy heterogén katalizátort alkalmazunk. A polimerizáció mesterséges geometriájú szakaszában alkalmazott polimerizációs hőmérséklet előnyösen kisebb, mint a reakció heterogén polimerizációs részében.

A találmány egyik változatában a polimer előállítását folyamatosan, azaz nem szakaszos eljárással végezzük. A mesterséges geometriájú katalizátoros eljárásban a polimerizációs hőmérséklet előnyösen 20–250 °C. Az olyan általában előnyös változatokban, amelyekben nagyobb I_{10}/I_2 viszonyszámú (például I_{10}/I_2 =legalább 7, előnyösen legalább 8, és elsősorban legalább 9), szűkebb molekulatömeg-eloszlású (M_w/M_n)=1,5–2,5) polimer a kívánatos, a reaktorban lévő etilénkoncentráció a reaktor tartalmának előnyösen legfeljebb 8 tömeg%-a, elsősorban legfeljebb 4 tömeg%-a. A polimerizálást előnyösen oldatpolimerizációs eljárással végezzük. A találmány szerinti viszonylag alacsony M_w/M_n értékű polimerek előállításához beállított I_{10}/I_2 értéke a reaktor-hőmérséklet és/vagy az etilénkoncentráció függvénye. Kisebb etiléntartalommal és nagyobb hőmérséklettel általában nagyobb I_{10}/I_2 értékű anyagokat állíthatunk elő.

Az interpolimerkészítmények magas hőmérsékletű polimeroldatokból való elválasztását ismert illóanyag-mentesítő eljárásokkal végezhetjük. Ilyen eljárást ismertetnek például az 5 084 134, 3 014 702, 4 808 262, 4 564 063, 4 421 162 és 3 239 197 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

Molekulatömegeloszlás-meghatározás

Az interpolimerminták elemzését géláteresztő kromatográfiás (GPC=gel permeation chromatography) meghatározással végezzük. Az alkalmazott berendezés egy Waters 150 °C magas hőmérsékletű kromatográfiás berendezés, amely három vegyes porozitású oszloppal (Polymer Laboratories 10^3 , 10^4 , 10^5 és 10^6) van ellátva, és a rendszer hőmérséklete 140 °C. Az oldószer 1,2,4-triklór-benzol, az oldószerezrel 0,3 tömeg%-os mintaoldatokat állítunk elő a beinjektáláshoz. Az áramlási sebesség 1,0 ml/perc, és az injektált mennyiség 200 µl.

A molekulatömeg-meghatározást szűk molekulatömeg-eloszlású polisztirol standardokkal (Polimer Laboratories), megfelelő elúciós térfogattal végezzük. Az ekvivalens polietilén-molekulatömeget a polietilénre és polisztirolra megfelelő Mark-Houwink-koefficiensekkel [amelyeket Williams és Word ismertet a Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968 irodalmi helyen] határozzuk meg a következő egyenlet szerint:

$$M_{\text{polietilén}} = a \cdot (M_{\text{polisztirol}})^b$$

Az egyenletben $a=0,4316$ és $b=1,0$. Az M_w tömeg szerinti átlagos molekulatömeg meghatározását a szokásosan alkalmazott $M_w = \sum w_i \cdot M_i$ egyenlettel végezzük. Az egyenletben w_i és M_i a GPC oszlopról eluált frakció frakció tömege, illetve molekulatömege.

A leírásban alkalmazott „szűk molekulatömeg-eloszlás” kifejezés az interpolimerfrakciók és interpolimerek vonatkozásában azt jelenti, hogy az interpolimer

(vagy frakció) M_w/M_n értéke kisebb, mint 3, előnyösen 2–3. A „szűk molekulatömeg-eloszlású” interpolimerek (vagy frakciók) M_w/M_n értéke a következő egyenlettel is meghatározható: $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$.

A leírásban alkalmazott „széles molekulatömeg-eloszlású” kifejezés az interpolimerfrakciók és interpolimerek vonatkozásában azt jelenti, hogy az interpolimer (vagy frakció) M_w/M_n értéke nagyobb, mint 3, előnyösen 3–5.

A kristályosodás kezdeti hőmérséklete

A találmány szerinti polietilénkészítmények kristályosodás kezdetének hőmérsékletét differenciál letapogató kaloriméteres (differential scanning calorimetry=DSC) eljárással mérjük. A vizsgálandó mintákat az ASTM D 1928 szabvány szerinti kompressziós öntéssel állítjuk elő. Az öntött mintákat szobahőmérsékleten egy Reichert Microtome vagy zsilippenge alkalmazásával kb. 15 µm vastag szeletekre vágjuk. A vizsgálandó minták mindegyikéből kb. 5 mg-ot a DSC-sütőbe teszünk, majd a mintákat kb. 180 °C-ra melegítjük, és 3 percig az első hőbomlási térkép felvételére ezen a hőmérsékleten tartjuk, ezután a mintákat 10 °C/perc sebességgel –50 °C-ra hűtjük, és 2 percig ezen a hőmérsékleten tartjuk. A kristályosodás kezdetének hőmérsékletét és a csúcshőmérsékletet a DSC-vel feljegyezzük. Ez az a hőmérséklet, amelynél a kristályosodás megkezdődik, illetve amelynél a minta a hűlési periódus alatt, azaz 180 °C-tól –50 °C-ig a lehető legjobban kikristályosodik.

A találmány szerinti új interpolimerkészítmények egyéb jellemző fizikai tulajdonságait a következőképpen mérjük:

Olvadékfolyási viszonyszám (melt flow ratio=MFR): a mérést az „ I_{10} ” meghatározásával [ASTM D–1238, 190 °C/10 kg (előzőleg: N feltétel)], majd az így kapott I_{10} érték I_2 -vel való osztásával végezzük. A két olvadási mutatószám viszonyszáma az olvadékfolyási mutatószám, amelyet az I_{10}/I_2 viszonytal jelölünk. Az interpolimerkészítmények homogén részére vonatkoztatva az I_{10}/I_2 viszonyszám általában 5,63 vagy ettől nagyobb, előnyösen 5,8–8,5. Az interpolimerkészítmények heterogén részére vonatkoztatva az I_{10}/I_2 viszonyszám tipikusan 6,8–9,5. Az egész interpolimerkészítmény I_{10}/I_2 viszonyszáma tipikusan 6,8–10,5.

2% metszőmodulus: a mérést az ASTM D 882 szabványban ismertetett eljárással végezzük, azaz a különbséggel, hogy 4 próbatestet 18 cm oszlop-magasságot és 24 órás kondicionálást alkalmazunk.

Tisztaság: a mérést az ASTM D 1746 szabványban ismertetett tűköráteresztéses eljárással végezzük, azaz a különbséggel, hogy a mintákat 24 órán át kondicionáljuk.

Opálosság: a mérést az ASTM D 1003 szabványban ismertetett eljárással végezzük.

Young-féle modulus, törésszilárdság és nyúlás, szakítószilárdság és nyúlás, valamint szívósság: a mérést az ASTM D 882 szabványban ismertetett eljárással végezzük, azaz a különbséggel, hogy 4 próbatestet alkalmazunk, és a húzást 50 cm/perc sebességgel, 5 cm oszlop hosszúsággal végezzük.

Spencer-féle ütésszilárdság: a mérést az ASTM D 3420 szabványban ismertetett eljárás „B” változatával végezzük, azzal a különbséggel, hogy 1600 g maximális kapacitást, a minta vastagságához beállított normalizálást és a 40 órás kondicionálás helyett 24 órás kondicionálást alkalmazunk.

Húzószilárdság: a mérést az ASTM D 1938 szabványban ismertetett eljárással végezzük, azzal a különbséggel, hogy 4 próbatestet alkalmazunk.

A találmány szerinti interpolimerkészítményekből előállítható cikkek a következők: fóliák (például öntött, fűjt vagy extrúziós bevont fóliák), szálak (például fűzött szálak, öntve fűjt szálak vagy sodrott szálak, amilyeneket például a 4 340 563, 4 663 220, 4 668 566 vagy 4 322 027 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetnek) és gélisodrott szálak (amilyeneket például a 4 413 110 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetnek), szövött és nemszövött textíliák (például a 3 485 706 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi iratban ismertetett sodrott száltextíliák) vagy az ilyen szálakból előállított rendszerek (köztük például az egyéb szálakkal, például PET- vagy pamutszálakkal alkotott keverékek) és öntött cikkek (például fűjva öntött cikkek, fröccsöntött cikkek és köröntött cikkek).

Az ilyen interpolimerkészítmények különösen fóliák előállítására alkalmasak. A leírásban ismertetett új tulajdonságokkal jellemezhető fóliákat, fóliaszerkezeteket hagyományos melegfűjő eljárásokkal vagy egyéb biaxiálisan orientáló eljárásokkal, mint például nyújtókeretekkel vagy kétbuborékos eljárásokkal állítjuk elő. Hagományos melegfűjő eljárást ismertetnek például a The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3. kiadás, John Wiley & Sons, New York, 1981, 16. kötet, 416–417. oldalak és 18. kötet, 191–192. oldalak.

A találmány szerinti új interpolimerkészítményekből felépülő új fóliaszerkezeteket biaxiális orientációs fóliafeldolgozó eljárással, az úgynevezett „kétbuborékos” eljárással is előállíthatjuk, melyet a következő irodalmi helyeken ismertetik:

3 456 044, 4 865 902, 4 352 849, 4 820 557, 4 927 708, 4 963 419 és 4 952 451 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Az ilyen fóliák jellemző új tulajdonságai közé tartozik a rendkívül nagy gép- és keresztirányú metszőmodulus, mind első, mind második gépirányú nyúlás, ütésszilárdság, keresztirányú nyúlás, tisztaság, 20%-os és 45%-os csillogás, alacsony opálosság, alacsony blokkolóerő és alacsony súrlódási tényező (coefficient of friction=COF).

Ezen túlmenően az ilyen interpolimerkészítmények az olvadéktöréssel szemben is ellenállóbbak. Az olvadéktörés jelenségének igazolására egy látszólagos nyírósebesség függvényében felvett látszólagos nyíróerő-felvételt alkalmazunk. Ramamurthy a Journal of Rheology, 30 (2), 337–357, 1986 irodalmi helyen azt ismerteti, hogy egy bizonyos kritikus folyási sebesség felett megfigyelhető extrudátumszabálytalanságok a következő két fő csoportba sorolhatók: felületi olvadéktörés és durva olvadéktörés.

A felületi olvadéktörés állandó áramlási feltételek között fordul elő, és a tükörcsillogás elvesztésétől a sokkal súlyosabb „éles felület” forma kialakulásáig terjed. A leírásban alkalmazott meghatározás szerint a felületi olvadéktörés annál az extrudátumcsillogás-csökkenésnél kezdődik, amelynél az extrudátum felszíni durvasága csak 40-szeres nagyítással látható. A lényegében lineáris olefinpolimerek felületi olvadéktörésének kezdetén a kritikus nyírósebesség legalább 50%-kal nagyobb, mint a kb. azonos I_2 és M_w/M_n értékű lineáris olefinpolimereké.

A durva olvadéktörés nem állandó áramlási feltételek között fordul elő, és a szabályos (például váltakozó durva és sima vagy spirális) torzulásoktól a véletlenszerű torzulásokig terjed. A kereskedelmi szempontok azt diktálják (például a fóliatermékek esetén), hogy a felületi meghibásodásoknak minimálisnak kell lenniük vagy egyáltalán nem fordulhatnak elő.

A leírásban ismertetett felületi olvadéktörés kezdeténél (onset of surface melt=OSMF) és a durva olvadéktörés kezdeténél (onset of gross melt fracture=OGMF) mért kritikus nyírósebességet egy GER-rel extrudált extrudátum felületi érdességének és elrendeződésének változásával határozzuk meg.

1. példa

Homogén katalizátor előállítása

Isopar E oldószerben egy ismert molekulatömegű mesterséges geometriájú $\{[(CH_3)_4CH_5]-(CH_2)Si-N-(t-C_4H_9)]-Ti(CH_3)_2$ képletű szerves fémkomplexet oldunk, és így egy 0,005 mol Ti-t tartalmazó tiszta oldatot kapunk. A trisz(perfluor-fenil)-borán aktivátorkomplexből egy hasonló 0,010 mól/literes oldatot készítünk. Egy 100 ml-es üvegpalackban 2,0 ml Isopar E-ben oldott Ti-reagenst, 2,0 ml boránt (B:Ti=2:1) és 2,0 ml Isopar E-t elegyítünk, és így néhány ml összterfogatú katalizátorkészítményt kapunk. Az oldatot néhány percig keverjük, és injekciós fecskendővel a polimerizációs reaktorba adjuk.

Heterogén katalizátor előállítás

A heterogén Ziegler-típusú katalizátor előállítását lényegében a 4 612 300 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (P. példa) ismertetettek szerint végezzük úgy, hogy Isopar E-hez egymás után Isopar E-vel elegyített vízmentes magnézium-klorid-szuszpenziót, hexánban oldott $EtAlCl_2$ -ot és Isopar E-ben oldott $Ti(O-iPr)_4$ -t adunk, és így egy olyan készítményt kapunk, amelynek magnéziumkoncentrációja 0,17 mol/l, és a $Mg/Al/Ti=40/12/3$. A készítmény 0,064 mol titánt tartalmazó aliquot mennyiségét Et_3Al hígított oldatával kezeljük, és így olyan aktív katalizátort kapunk, amelyben az Al:Ti végső molarány 8:1. Ezt a szuszpenziót a polimerizációs reaktorba való befecskendezésig injekciós fecskendőben tartjuk.

A polimerizálás ismertetése

Ebben a kísérletben olyan polimerizációs eljárást ismertetünk, amelyben két katalizátort alkalmazunk két egymás utáni polimerizációs reaktorban. Egy 3,79 literes, keverővel ellátott autoklávba 2,1 liter Isopar E-t

(Exxon Chemical gyártmány) és 388 ml 1-okténkomonomert adunk, majd az elegyet 150 °C-ra melegítjük. Ezt követően annyi etilént viszunk be, hogy az össznyomás 3,2 MPa legyen. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,010 mmol fentiekben ismertetett eljárással előállított aktív szerves fémkatalizátort injektálunk be. A reaktor nyomását és hőmérsékletét a polimerizálás alatt folyamatos etilénbetáplálással és szükség esetén a reaktor hűtésével a kívánt végső értékeken tartjuk. 10 perc reakcióidő után az etilénáramot lezárjuk, és a reaktort 0,8 MPa-ig nyomásmentesítjük. Ezután a reaktorba hidrogént adunk és az anyagokat melegítjük. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,0064 mmol titánt tartalmazó fentiekben ismertetett eljárással előállított heterogén katalizátorszuszpenziót injektálunk. A reaktort ezután folyamatosan 3,2 MPa nyomású etilénnel tápláljuk, a reakció-hőmérsékletet gyorsan 185 °C-ra növeljük, és a polimerizálást ezen a hőmérsékleten folytatjuk további 10 percig. Ekkor a reaktort nyomásmentesítjük, és a forró polimertartalmú oldatot egy olyan nitrogénnel öblített gyantatartályba visszük át, amely 0,2 Irganox 1010 antioxidánst tartalmaz stabilizátorként. Az összes oldószert vákuumban eltávolítjuk, majd az anyagot a katalizátor hatékonyságának meghatározására megmérjük. Az anyag tömege 270 g, a katalizátor hatékonysága 344 300 g PE/g Ti.

2. és 3. példa

A kísérletet az 1. példa szerinti eljárással folytatjuk le azzal a különbséggel, hogy az 1. táblázatban megadott katalizátormennyiséget és reaktor-hőmérsékletet alkalmazzuk.

Az 1–3. példákban kapott polimertermékekre meghatározott különböző szerkezeti, fizikai és mechanikai tulajdonságokat a 2., 2A) és 2B) táblázatokban foglaljuk össze. Az A) összehasonlító példa szerinti termék az Attane 4001 kereskedelmi nevű polietilén, míg a B) összehasonlító példa szerinti termék az Attane 4003. A két összehasonlító termékként alkalmazott kereskedelmi etilén-oktén kopolimert a The Dow Chemical Company gyártja, és mindkettőt egy tipikus Ziegler-típusú katalizátor jelenlétében megvalósított oldatpolimerizációs eljárással állítják elő. Az adatok azt mutatják, hogy a találmány szerinti polimerek a kereskedelmi A) és B) összehasonlító példák szerinti termékekhez képest szűkebb molekulatömeg-eloszlásúak (M_w/M_n), nagyobb olvadáspontúak, amellyel jobb kristályosodási tulajdonságokkal (azaz magasabb kristályosodás kezdeti hőmérséklettel) és nagyobb moduluszal jellemezhetők. A találmány szerinti polimerek az összehasonlító példákhoz képest a körülbelül azonos sűrűség ellenére jobb optikai tulajdonságokat (azaz nagyobb tisztaságot és kisebb opálosságot) mutatnak.

1. táblázat

Az 1–3. példákban alkalmazott 1 reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	1. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 1. reaktor (mmol)	1. katalizátor (μmol)
1.	300	154	0	10
2.	300	141	0	5
3.	300	134	0	4

1A) táblázat

Az 1–3. példákban alkalmazott 2. reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	2. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 2. reaktor (mmol)	2. katalizátor (μmol)	Összes Ti-hatékonyság (g PE/g Ti)
1.	300	185	100	6,4	344 300
2.	300	191	100	9	410 100
3.	300	193	100	9	425 600

2. táblázat

Az 1–3. példák és A) és B) összehasonlító példák szerinti termékek jellemzői

Példa száma	Sűrűség (g/cm ³)	Olvadáskindex (I ₂) (g/10 perc)	MFR (I ₁₀ /I ₂)	M _w	M _n	MWD (M _w /M _n)
A)	0,9136	1,06	8,33	122 500	32 500	3,77
B)	0,9067	0,79	8,81	135 300	31 900	4,25
1.	0,9112	1,07	7,4	115 400	40 000	2,89
2.	0,9071	1,23	7,32	117 600	40 300	2,92
3.	0,9062	1,08	7,46	124 500	40 100	3,1

2A) táblázat

Példa száma	Olvasási hőm. (°C)	Krist. kezdeti hőm. (°C)	2% metszőmodulus (MPa)	Young-féle modulus (MPa)	Tisztaság (tűkörátesztés)	Opálosság (%)
A)	121	105	141	141	0,85	67
B)	121	105	93	93	1,32	56
1.	124	111	177	177	2,7	65
2.	123	111	194	195	5,5	62
3.	123	111	198	198	3,7	61

2B) táblázat

Példa száma	Hajlítási-ládság (MPa)	Nyúlás hajlítátnál (%)	Törésszil. (MPa)	Törés nyúlátnál (%)	Szívósság (Nm)	Spencer-ütésszil. (MPa)	Húzószilárdság (g/mm)
A)	9,4	22	21,6	693	1360	5,8	265
B)	7,6	24	16,9	667	1075	4,7	215
1.	10,6	16	28,5	642	1566	6,2	311
2.	11,8	16	35	658	1799	6,2	290
3.	12,1	15	32,2	637	1673	6,2	311

4. példa

Homogén katalizátor előállítás

Isopar E oldószerben egy ismert molekulatömegű mesterséges geometriájú $\{[(CH_3)_4CH_5]-(CH_3)_2Si-N-(t-C_4H_9)]-Ti(CH_3)_2$ képletű szerves fémkomplexet oldunk, és így egy 0,001 mol/l titánt tartalmazó tiszta oldatot kapunk. A trisz(perfluor-fenil)-borán aktivátor komplexből egy hasonló 0,002 mol/l-es oldatot készítünk. Egy 100 ml-es üvegpalackban 1,5 ml Isopar E-ben (Exxon Chemical gyártmány) oldott Ti-reagenst, 1,5 ml boránt (B:Ti=2:1) és 2 ml heptánban oldva 0,015 mmol Al-ot tartalmazó metil-aluminoxánt (Texas Alkyls gyártmányú A típusú MMAO) elegyítünk, és így néhány ml összetérfogató katalizátorkészítményt kapunk. Az oldatot néhány percig keverjük, és injekciós fecskendővel a polimerizációs reaktorba adjuk.

Heterogén katalizátor előállítás

Heterogén Ziegler-típusú katalizátort állítunk elő az 1. példa szerinti eljárással, és így olyan 0,009 mmol titánt tartalmazó aktív katalizátort kapunk, amelyben az Al:Ti végső molarány 8:1. A szuszpenziót injekciós fecskendővel a polimerizációs reaktorba adjuk.

A polimerizálás ismertetése

Egy 3,79 literes keverővel ellátott autoklávba 2,1 liter Isopar E-t (Exxon Chem. gyártmány) és 168 l 1-okténkomonomert adunk, majd az elegyet 120 °C-ra melegítjük. A reaktort ezután annyi hidrogénnel, majd etilénnel töltjük, hogy az össznyomás 3,2 MPa legyen. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,0015 mmol fentiekben ismertetett eljárással előállított aktív szerves fémkatalizátort injektálunk be. A reaktor nyomását és hőmérsékletét az indítási értékeken tartjuk. 10 perc reakcióidő után az etilénáramlást lezárjuk, és a reaktort

0,8 MPa nyomásig nyomásmentesítjük. Ekkor a reaktorba további 168 ml 1-oktént és további hidrogént adunk, majd az anyagokat melegítjük. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,009 mmol titánt tartalmazó heterogén katalizátorszuspenziót injektálunk. A reaktort ezután folyamatosan 3,2 MPa nyomású etilénnel tápláljuk, a reakció-hőmérsékletet gyorsan 189 °C-ra növeljük, és a polimerizálást ezen a hőmérsékleten folytatjuk további 10 percig. Ekkor a reaktort nyomásmentesítjük, és a forró polimertartalmú oldatot egy olyan nitrogénnel öblített gyantatartályba visszük át, amely 0,2 Irganox 1010 (Ciba Geigy Corp. gyártmányú gátolt fenolos antioxidáns) stabilizátort tartalmaz. Az összes oldószert vákuumban eltávolítjuk, majd az anyagot a katalizátor hatékonyságának meghatározására megmérjük. Az anyag tömege 202 g, a katalizátor hatékonysága 401 630 g PE/g Ti.

5–7. példák

Ezeket a kísérleteket a 4. példában ismertetett eljárással folytatjuk le, azzal a különbséggel, hogy az 1. példában ismertetett katalizátort alkalmazzuk, és a katalizátor mennyiségét, valamint a reaktorkörülményeket a 3. és 3A) táblázatban foglaljuk össze. A katalizátor összes hatékonyságát is a 3. és 3A) táblázatban ismertetjük.

Ezek a példák azt mutatják, hogy a reakciókörülmények és ezeken keresztül a polimer összetétel- és molekulatömeg-eloszlás a katalizátormennyiség és monomerkoncentrációk egyszerű változtatásával könnyen szabályozhatók. A 4. táblázatból látható, hogy az így kapott termékek molekulatömeg-eloszlása szélesebb, mint a korábbi példák szerint előállítottaké, ami a folyamatszabályozás egyedülálló tulajdonságait demonstrálja.

A fizikai és mechanikai tulajdonságok a tipikus összehasonlítható molekulatömegű és összetételű kereskedelmi kopolimerhez képest további javulást mutatnak, elsősorban a szilárdság, az ütészilárdság és a szakítószilárdság nő. Ha a 4. és 5. példa szerinti ter-

mékek tulajdonságait az A) összehasonlító példához (a 6. és 7. példát pedig a B) összehasonlító példához) hasonlítjuk, azt látjuk, hogy a találmány szerinti polimerek kristályosodási tulajdonságai az M_w/M_n növelése mellett alapvetően változatlanok maradnak.

3. táblázat

A 4–7. példákban alkalmazott 1. reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	1. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 2. reaktor (mmol)	1. katalizátor (μmol)	Összes Ti-hatékonyság (g PE/g Ti)
4.	150+150	123	10	1,5	401 630
5.	150+150	139	50	5	422 670
6.	300+150	122	0	4	337 241
7.	300+150	133	100	6	434 933

3A) táblázat

A 4–7. példákban alkalmazott 2. reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	2. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 2. reaktor (mmol)	2. katalizátor (μmol)	Összes Ti-hatékonyság (g PE/g Ti)
4.	150+150	189	300	9	401 630
5.	150+150	194	50	7,2	422 670
6.	300+150	189	400	9	337 241
7.	300+150	188	50	7,2	434 933

4. táblázat

Az interpolimerek tulajdonságai

Példa száma	Sűrűség (g/cm ³)	Olvadékindeks (I ₂) (g/10 perc)	MFR (I10/I2)	Mw	Mn	MWD (M _w /M _n)
A)	0,9136	1,06	8,33	122 500	32 500	3,77
4.	0,913	1,12	7,45	117 900	29 400	4,003
5.	0,9136	1,17	8,07	135 000	42 100	3,209
B)	0,9067	0,79	8,81	135 300	31 900	4,25
6.	0,9108	3,3	7,4	89 700	28 700	3,122
7.	0,9081	1,53	10,17	125 700	31 000	4,057

4A) táblázat

Példa száma	Olvasási csúcs (°C)	Krist. kezdeti hőm. (°C)	Young-féle modulus (MPa)	2% metszőmodulus (MPa)	Tisztaság (tűköráteresztés)	Opálosság (%)
A)	121	105	141	141	0,85	67
4.	123	110	140	140	4,7	72
5.	123	110	156	156	2,32	72
B)	121	105	93	93	1,32	56
6.	124	112	139	138	1,15	72
7.	123	112	137	137	1,85	67

4B) táblázat

Példa száma	Hajlítási- lárdság (MPa)	Nyúlási hajlí- tásnál (%)	Törésszil. (MPa)	Törési nyú- lásnál (%)	Szívósság (N.m)	Spencer- ütésszil. (MPa)	Húzószilárdság (kg/mm)
A)	9,4	22	21,6	693	1360	5,8	265
4.	10,1	19	23,5	671	1372	6,7	271
5.	11,4	16	24,9	738	1659	6,9	313
B)	7,6	24	16,9	667	1075	4,7	215
6.	9,3	16	18,9	670	1200	7	255
7.	9,1	21	16,2	729	1239	5,7	238

8. példa

Homogén katalizátor előállítás

Isopar E oldószerben egy ismert molekulatömegű mesterséges geometriájú $[(CH_3)_4CH_5]-(CH_3)_2Si-N(t-C_4H_9)-Ti(CH_3)_2$ képletű szerves fémkomplexet oldunk, és így egy 0,001 mol/l titánt tartalmazó tiszta oldatot kapunk. A trisz(perfluor-fenil)-borán aktivátor komplexből egy hasonló 0,002 mol/l-es oldatot készítünk. Egy 100 ml-es üvegpalackban 1,5 ml Isopar E-ben oldott Ti-reagenst, 1,5 ml boránt (B:Ti=2:1) és 2 ml heptánban oldva 0,015 mmol Al-ot tartalmazó metil-aluminoxánt (Texas Alkyls gyártmányú A típusú MMAO) elegyítünk, és így néhány ml ösztérfogató katalizátorkészítményt kapunk. Az oldatot néhány percig keverjük, és injekciós fecskendővel a polimerizációs reaktorba adjuk.

Heterogén katalizátor előállítás

Heterogén Ziegler-típusú katalizátort állítunk elő az 1. példa szerinti eljárással, és így olyan 0,009 mmol titánt tartalmazó aktív katalizátort kapunk, amelyben az Al:Ti végső molarány 8:1. A szuszpenziót injekciós fecskendővel a polimerizációs reaktorba adjuk.

A polimerizálás ismertetése

Ebben a kísérletben olyan polimerizációs eljárást ismertetünk, amelyben két katalizátort alkalmazunk két egymás utáni polimerizációs reaktorban. Egy 3,79 literes, keverővel ellátott autoklávba 2,1 liter Isopar E-t (Exxon Chemical gyártmány) és 168 ml 1-okténkomonomert adunk, majd az elegyet 120 °C-ra melegítjük. Ezután a reaktorba annyi hidrogént és etilént viszünk be, hogy össznyomása 3,2 MPa legyen. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,0015 mmol fentiekben ismertetett eljárással előállított aktív szerves fémkatalizátort injektálunk be.

A reaktor nyomását és hőmérsékletét az indítási értékeken tartjuk. 10 perc reakcióidő után az etilénáramlást lezárjuk, és a reaktort 0,8 MPa nyomásig nyomásmentesítjük. Ekkor a reaktorba további 168 ml 1-oktént és további hidrogént adunk, majd az anyagokat melegítjük. A reaktorba nagynyomású nitrogénnel 0,009 mmol titánt tartalmazó heterogén katalizátorszuszpenziót injektálunk. A reaktort ezután folyamato-

san 3,2 MPa nyomású etilénnel tápláljuk, a reakció-hőmérsékletet gyorsan 189 °C-ra növeljük, és a polimerizálást ezen a hőmérsékleten folytatjuk további 10 percig. Ekkor a reaktort nyomásmentesítjük, és a forró polimertartalmú oldatot egy olyan nitrogénnel öblített gyantatartályba visszük át, amely 0,2 Irganox 1010 antioxidánszt tartalmaz stabilizátorként (a Ciba Geigy Corp. gátolt fenolos antioxidáns terméke). Az összes oldószert vákuumban eltávolítjuk, majd az anyagot a katalizátor hatékonyságának meghatározására megmérjük. Az anyag tömege 202 g, a katalizátor hatékonysága 401 630 g PE/g Ti.

9–14. példák

Ezeket a kísérleteket a 8. példában ismertetett eljárással folytatjuk le, azzal a különbséggel, hogy az 1. példában ismertetett katalizátort alkalmazzuk, és a katalizátor mennyiségét, valamint a reaktorkörülményeket szintén az 5. és 5A) táblázatban foglaljuk össze. A katalizátor összhatékonyságát szintén ezekben a táblázatokban ismertetjük.

Ezek a példák azt mutatják, hogy a reakciókörülmények és ezeken keresztül a polimer összetétel- és molekulatömeg-eloszlás a katalizátormennyiség és monomerkoncentrációk egyszerű változtatásával könnyen szabályozhatók. Az eredményekből látható, hogy az így kapott termékek molekulatömeg-eloszlása szélesebb, mint a korábbi példák szerint előállítottaké, ami a folyamatszabályozás egyedülálló tulajdonságait demonstrálja.

A fizikai és mechanikai tulajdonságok a tipikus összehasonlítható molekulatömegű és összetételű kereskedelmi kopolimerhez képest további javulást mutatnak, elsősorban a szilárdság, az ütésszilárdság és a szakítószilárdság nő.

A C) összehasonlító példa szerinti termék egy The Dow Chemical Company gyártmányú, Dowlex 2045 kereskedelmi nevű etilén/1-oktén kopolimer, a D) összehasonlító példa szerinti termék egy The Dow Chemical Company gyártmányú Dowlex 2047 kereskedelmi nevű LLDPE etilén/1-oktén kopolimer.

A 6. táblázatból látható, hogy a molekulatömeg-eloszlás viszonylag alacsony, ami a találmány szerinti eljárás egyedülálló folyamatszabályozhatóságát mutatja.

5. táblázat

A 8–14. példákban alkalmazott 1. reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	1. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 1. reaktor (mmol)	1. katalizátor (μmol)	Összes Ti-hatékonyság (g PE/g Ti)
8.	155	158	25	12,5	286 100
9.	155	146	20	7,5	312 400
10.	155	156	0	7,5	326 600
11.	205	155	0	10	311 900
12.	230	149	0	7,5	312 400
13.	155	152	0	7,5	305 300
14.	150+150	145	0	7,5	298 200

5A) táblázat

A 8–14. példákban alkalmazott 2. reaktor üzemi körülményei

Példa száma	Monomertérfogat (ml)	2. reaktor hőmérséklete (°C)	H ₂ 2. reaktor (mmol)	2. katalizátor (μmol)	Összes Ti-hatékonyság (g PE/g Ti)
8.	155	190	150	7,2	286 100
9.	155	170	150	7,2	312 400
10.	155	188	200	7,2	326 600
11.	205	194	150	7,2	311 900
12.	230	194	150	7,2	312 400
13.	155	196	400	7,2	305 300
14.	150+150	195	150	7,2	298 200

6. táblázat

Példa száma	Sűrűség (g/cm ³)	Olvadékindex (I ₂) (g/10 perc)	MFR (I ₁₀ /I ₂)	M _w	M _n	MWD (M _w /M _n)
C)	0,9202	1	NM	110 000	27 300	4,03
8.	0,9257	3,1	6,72	80 400	32 000	2,5
9.	0,9225	1,43	6,89	99 400	36 800	2,7
10.	0,9234	1,57	7,04	100 400	35 200	2,85
D)	0,9171	2,3	NM	85 500	22 000	3,89
11.	0,9158	1,39	7,15	100 000	35 100	2,85
12.	0,916	0,91	7,16	113 200	37 700	3
13.	0,915	0,84	7,94	106 900	33 300	3,21
14.	0,9186	1,09	7,1	106 200	36 400	2,9

NM=nem mért

6A) táblázat

Példa száma	Olvasási hőm. (°C)	Krist. kezdeti hőm. (°C)	2% metszőmodulus (MPa)	Young-féle modulus (MPa)	Tisztaság (tűkőráteresztés)	Opálosság (%)
C)	NM	107	201	202	3,55	55
8.	123	111	332	332	0,15	75
9.	124	111	330	330	0,72	78
10.	124	114	235	240	0,15	72
D)	NM	NM	180	180	1,22	49
11.	124	113	181	181	0,22	69

6A) táblázat (folytatás)

Példa száma	Olvadási hőm. (°C)	Krist. kezdeti hőm. (°C)	2% metszőmodulus (MPa)	Young-féle modulus (MPa)	Tisztaság (tűköráteresztés)	Opálosság (%)
12.	123	111	245	245	0,47	67
13.	122	110	182	183	1,37	63
14.	124	111	241	242	0,77	66

NM=nem mért

6B) táblázat

Példa száma	Hajlítási- lárdság (MPa)	Nyúlás hajlítá- snál (%)	Törésszil. (MPa)	Törés nyúlá- snál (%)	Szívósság (N.m)	Spencer- ütésszil. (MPa)	Húzószilárd- ság (g/mm)
C)	12,6	13	30,8	689	1752	5,1	316
8.	18,1	12	26,8	620	1810	6,8	450
9.	16,6	13	30,1	613	1821	5,2	367
10.	15,4	13	25	600	1598	7,2	326
D)	11	15	28	771	1832	4,9	285
11.	13,1	15	35	700	2007	5,7	334
12.	14	15	37,1	610	1904	6,7	336
13.	12,5	21	31	612	1631	6,7	247
14.	13,3	16	32,8	653	1806	5,1	283

Az etilén és alfa-olefin a második eljárás B) lépésében az A) lépésben kapott reakciótermékben nem reagált etilén- és alfa-olefin-komponensként lehet jelen, vagy ezeket a polimerizációs reakció B) lépésében adjuk a reakcióelegyhez a kívánt interpolimernek megfelelően. A polimerizációs reakció B) lépésében kapott elegyhez további hidrogén- vagy egyéb telogén komponenst is adhatunk a molekulatömeg szabályozására.

15. példa

Ebben a kísérletben folyamatos polimerizációs eljárással elegyet állítunk elő in situ úgy, hogy az első reaktorba 24 kg/óra sebességű etilént táplálunk be. Az etilént az első reaktorba való betáplálás előtt Isopar E szénhidrogént (Exxon gyártmány) és 1-oktént tartalmazó hígítóeleggyel társítjuk. Az első reaktorban az 1-oktén:etilén mólarány 9,6:1 és a hígítószer:etilén arány 9,9:1 (tömegarány). Az első reaktorba a fenti 8. példában ismertetett eljárással előállított mesterséges geometriájú katalizátort és kokatalizátort táplálunk be. Az első reaktorban a katalizátor és kokatalizátor koncentrációja 0,0030, illetve 0,01113 mol/l. A kokatalizátor és kokatalizátor áramlási sebessége az első reaktorba való bevezetésekor 0,224 kg/óra, illetve 0,232 kg/óra. A polimerizációs reakció-hőmérséklet 120 °C. Az első reaktorban kapott etilén/1-oktén kopolimer jellemzői a következők: sűrűség: 0,906 g/cm³, olvadákfolyási viszonyyszám (I₁₀/I₂) körülbelül 8–10 és a molekulatömeg-eloszlás (M_w/M_n) 2,2.

Ezután az első reaktor reakciótermékét a második reaktorba továbbítjuk. Az első reaktorból távozó gázáram etilénkoncentrációja kisebb, mint 4%, ami az 5 272 236 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint hosszú láncelágazást mutat.

A második reaktorban folytatjuk az etilénbetáplálást 26 kg/óra sebességgel. Az etilént és a hidrogénáramot a második reaktorba való betáplálás előtt Isopar E szénhidrogént (Exxon gyártmány) és 1-oktént tartalmazó hígítóeleggyel társítjuk. A második reaktorban az 1-oktén:etilén arány 2,9:1 mólarány és a hígítószer:etilén arány 2,8:1 (tömegarány), és a hidrogén:etilén 0,106:1 mólarány.

A második reaktorba ezután a fenti 1. példában ismertetett eljárással előállított heterogén Ziegler-katalizátort és kokatalizátort táplálunk be. A második reaktorban a katalizátor és a kokatalizátor koncentrációja 0,0023, illetve 0,0221 mol/l. A katalizátor és kokatalizátor áramlási sebessége a második reaktorba való bevezetésekor 0,64 kg/óra, illetve 0,39 kg/óra. A polimerizáció reakció-hőmérséklete 190 °C. A második reaktorban kapott etilén/1-oktén kopolimer jellemzői a következők: sűrűség: 0,944 g/cm³, olvadási index (I₂): 1,5 g/10 perc.

A késztermék összesen 43 tömeg% első reaktorból származó és 57 tömeg% második reaktorból származó polimert tartalmaz. A késztermék jellemzői a következők: olvadási index (I₂) 0,53 g/10 perc, sűrűség: 0,9246 g/cm³, ömledékfolyási viszonyyszám (I₁₀/I₂) 7,83 és molekulatömeg-eloszlása (M_w/M_n) 2,8.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás etilén/alfa-olefin interpolimerkészítmény oldatpolimerizációs körülmények között történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

A) etilént és legalább egy másik alfa-olefint legalább egy reaktorban reagáltatunk (I), (Ia), (IV) vagy (V) általános képletű fémkoordinációs komplexet tartalmazó homogén katalizátorkészítmény jelenlétében, amelynek kimutatható alumíniumtartalma 250 ppm vagy annál kevesebb, és így egy szűk összetétel- és molekulatömeg-eloszlású első interpolimert tartalmazó oldatot kapunk,

ahol az (I) általános képletben

M jelentése a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötés-móddal kapcsolódik;

Z jelentése egy bőrt vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

X jelentései egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

Y jelentése egy, a Z és M szubsztituensekhez kapcsolódó anionos vagy nem anionos ligandumcsoport, amely nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatomot és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz; és

adott esetben az Y és Z szubsztituensek együttesen egy gyűrűrendszert alkotnak, és

az (Ia) és a (IV) általános képletek esetében A jelentése nem koordináló kompatibilis anion, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal; és

az (V) általános képlet esetében XA^{*-} jelentése „ $X[B(C_6F_5)_3]$ ”, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal;

B) legalább egy másik reaktorban etilént és legalább egy másik alfa-olefint reagáltatunk az A) lépésben alkalmazottnál 10–100 °C-kal magasabb reakcióhőmérsékleten egy heterogén Ziegler-katalizátor jelenlétében, és így egy széles összetétel-eloszlású második interpolimert tartalmazó oldatot kapunk;

ahol a Ziegler-katalizátor a következő komponensekből áll:

i) egy szilárd hordozókomponens, amely magnézium-halogenidből vagy szilícium-oxidból származik, és

ii) egy $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$, $TrX'_{4-q}R^2_q$, VOX'_3 vagy $VO(OR')_3$ általános képletű átmenetifém-vegyület, ahol a képletekben

Tr jelentése egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB csoportjához tartozó fém;

q értéke 0 vagy 4 vagy egy ettől kisebb szám;

X' jelentése halogénatom; és

R^1 jelentése 1–20 szénatomos alkil-, aril- vagy cikloalkilcsoport; és

5 R^2 jelentése alkil-, aril-, aralkil- vagy szubsztituált aralkilcsoport; és

C) az első és második interpolimert tartalmazó oldatokat elegyítjük, és így egy olyan polimeroldatot kapunk, amely az etilén/alfa-olefin interpolimerkészítményt tartalmazza; és

10 D) a C) lépésben kapott polimeroldatból eltávolítjuk az oldószert és kinyerjük az etilén/alfa-olefin interpolimerkészítményt.

2. Eljárás etilén/alfa-olefin interpolimerkészítmény oldatpolimerizációs körülmények között történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

A) etilént és legalább egy alfa-olefint legalább egy reaktorban reagáltatunk (I), (Ia), (IV) vagy (V) általános képletű fémkoordinációs komplexet vagy sóját tartalmazó homogén katalizátorkészítmény jelenlétében, amelynek kimutatható alumíniumtartalma 250 ppm vagy annál kevesebb, és így egy szűk összetétel-eloszlású első interpolimert tartalmazó oldatot kapunk, ahol az (I) általános képletben

25 M jelentése a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém;

Cp* jelentése ciklopentadienil- vagy szubsztituált ciklopentadienilcsoport, amely az M-hez η^5 kötés-móddal kapcsolódik;

30 Z jelentése egy bőrt vagy egy, a periódusos rendszer IV. csoportjabeli elemet és adott esetben kén- vagy oxigénatomot tartalmazó csoport, ahol a csoport legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz, és adott esetben Cp* és Z együtt egy gyűrűrendszert alkot;

35 X jelentései egymástól függetlenül egy legfeljebb 30 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó anionos ligandumcsoport;

n értéke 1 vagy 2 és

40 Y jelentése egy, a Z és M szubsztituensekhez kapcsolódó anionos vagy nem anionos ligandumcsoport, amely nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatomot és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaz; és

45 adott esetben az Y és Z szubsztituensek együttesen egy gyűrűrendszert alkotnak, és

az (Ia) és a (IV) általános képletek esetében A jelentése nem koordináló kompatibilis anion, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal; és

50 az (V) általános képlet esetében XA^{*-} jelentése „ $X[B(C_6F_5)_3]$ ”, míg a további jelölések jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal;

55 B) ezt követően az A) lépésben kapott első interpolimeroldatot legalább egy másik reaktorba vezetjük, amely heterogén Ziegler-katalizátort, etilént és legalább egy másik alfa-olefint tartalmaz, majd a komponenseket az A) lépésben alkalmazottnál 10–100 °C-kal magasabb reakcióhőmérsékleten reagáltatjuk;

60

ahol a Ziegler-katalizátor a következő komponensekből áll:

i) egy szilárd hordozókomponens, amely magnézium-halogenidből vagy szilícium-oxidból származik, és

ii) egy $\text{TrX}'_{4-q}(\text{OR}^1)_q$, $\text{TrX}'_{4-q}\text{R}^2_q$, VOX'_3 vagy $\text{VO}(\text{OR}')_3$ általános képletű átmenetifém-vegyület, ahol a képletekben

T_r jelentése egy, a periódusos rendszer IVB, VB vagy VIB csoportjához tartozó fém;

q értéke 0 vagy 4 vagy egy ettől kisebb szám;

X' jelentése halogénatom; és

R^1 jelentése 1–20 szénatomos alkil-, aril- vagy cikloalkilcsoport; és

R^2 jelentése alkil-, aril-, aralkil- vagy szubsztituált aralkilcsoport; és

C) a B) lépésben kapott polimeroldatból eltávolítjuk az oldószert, és így etilén/alfa-olefin készítményt kapunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mind az A), mind a B) lépésben 1-oktént alkalmazunk alfa-olefinként.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan homogén katalizátorkészítményt alkalmazunk, amely egy kokatalizátoraktivátort is tartalmaz.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy fémkoordinációs komplexként egy (II) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol a képletben

R' jelentései egymástól függetlenül hidrogénatom, alkil-, aril- vagy szililcsoport, és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmaznak;

X jelentései egymástól függetlenül halogénatom vagy hidrid-, alkil-, aril-, szilil-, aril-oxi-, alkoxi-, amid- vagy sziloxicssoport, és legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő csoportot tartalmaznak;

Y jelentése $-\text{O}-$ vagy $-\text{S}-$ vagy $-\text{NR}^*-$ vagy $-\text{PR}^*-$ általános képletű csoport vagy egy semleges két elektrondonort tartalmazó ligandum, amely lehet OR^* , SR^* , NR^*_2 vagy PR^*_2 általános képletű csoport;

M jelentése a periódusos rendszer IV. csoportjához tartozó fém; és

Z jelentése SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ vagy BR^* általános képletű csoport, amelyben

R^* jelentései egymástól függetlenül hidrogénatom vagy legfeljebb 20 hidrogéntől eltérő atomot tartalmazó alkil-, aril-, szilil- vagy halogénezett alkil- vagy arilcsoport, vagy az Y vagy Z csoport vagy mindkét csoport egy vagy több R^* csoportja egy egybeépült gyűrűrendszert alkot; és

n értéke 1 vagy 2.

6. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy fémkoordinációs rendszerként olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol a képletben

M jelentése titán-, cirkónium- vagy hafniumatom, amely a ciklopentadienilcsoporthoz η^5 kötésmóddal kapcsolódik;

R' jelentései egymástól függetlenül hidrogénatom vagy legfeljebb 7 szénatomos alkil- vagy arilcsoport vagy szililcsoport;

E jelentése szilícium- vagy szénatom;

X jelentései egymástól függetlenül halogénatom, hidridcsoport vagy legfeljebb 10 szénatomos alkil-, aril-, aril-oxi- vagy alkoxicssoport vagy szililcsoport;

m értéke 1 vagy 2; és

n értéke 1 vagy 2.

7. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy fémkoordinációs komplexként (V) általános képletű ionos katalizátorvegyületet alkalmazunk, ahol a képletben szereplő szubsztituensek jelentése az 1. igénypontban megadott.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan homogén katalizátorkészítményt alkalmazunk, melynek reaktivitási viszony-száma a heterogén katalizátor reaktivitási viszony-számának felétől kisebb.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás-sal előállított etilén/alfa-olefin interpolimerkészítmény.

