HU 000215458 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 458 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 01631
(22) A bejelentés napja: 1995. 06. 02.
(30) Elsőbbségi adatok:
A 1130/94 1994. 06. 03. AT

(51) Int. Cl.[6]

C 08 F 4/642
C 08 F 10/00

(40) A közzététel napja: 1996. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:
dr. Ernst, Eberhard, Katsdorf (AT)
dr. Neissl, Wolfgang, Lichtenberg (AT)
dr. Reussner, Jens, Traun (AT)

(73) Szabadalmas:
PCD Polymere GmbH., Schwechat-Mannswörth (AT)

(74) Képviselő:
S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) Katalizátorhordozó és eljárás előállítására, hordozós metallocén katalizátorok, valamint felhasználásuk poliolefinek előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás katalizátorhordozó előállítására, mely abban áll, hogy egy hidrofil makroporózus, diszperz alumínium-oxidot, szilícium-oxidot, titán-oxidot vagy cirkónium-oxidot vagy ilyen oxidok keverékét, illetve ilyen keverék-oxidokat 110–800 °C hőfokon szárítanak, majd aluminoxánnal, végül többfunkciós szerves térhálósító szerrel reagáltatnak. Egy további lépésben a katalizátorhordozó metallocének és aktivátorok reakciótermékével keverhető össze, minek során olyan metallocén katalizátort nyernek, amelyet olefinek polimerizálására használnak fel.

HU 215 458 B

A találmány tárgyát alumínium-oxid, szilícium-oxid, titán-oxid és cirkónium-oxid alapú katalizátorhordozók képezik, az ezekkel a katalizátorhordozókkal előállított metallocén katalizátorok, valamint ezek felhasználása olefinek polimerizálására.

A polipropilén például az A 530 647 számú európai szabadalmi leírás szerint olyan katalizátorokkal állítható elő, amelyek egy metallocénből és egy aktivátorból, illetve kokatalizátorokból, mint például metil-aluminoxánból vagy perfluor-tetrafenil-borátból állnak. Az ilyen homogén katalizátorok polimerizációban történő felhasználásánál mindenképpen csak kis szórósűrűségű porokat kapunk. Az ilyen termékek szemcsemorfológiája elvileg a metallocénnek egy a kokatalizátorral végzett speciális kezelése útján némileg javítható (lásd a 302 404 számú európai szabadalmi leírást). Az ilyen eljárásnak azonban mindenekelőtt az a hátránya, hogy a technikai reaktorokban erős lerakódás képződik (lásd az 563 917 számú európai szabadalmi leírást).

A metil-aluminoxán hordozóanyagként történő felhasználása is – amely anyag alifás oldószerekben oldhatatlan – bár bizonyos mértékben javítja az aktivitást, szintén csak por alakú termékeket eredményez (Polymer, 32. kötet, 2671–2673. oldal, 1991), ezenkívül az eljárás nem gazdaságos.

A metallocén katalizátor oxidhordozóra, mint szilícium-oxidra vagy alumínium-oxidra történő felvitele, az adott esetben részben vízmentesített kiindulási anyagnak a kokatalizátorral végzett előkezelése után egy olyan, a 90/09882 számú nemzetközi szabadalmi leírásból ismert módszer, amelyet az etilén homo- és kopolimerizációjánál alkalmaznak. Itt azonban a polimermag részecskeméretét lényegében a hordozóanyag szemcsemérete határozza meg úgy, hogy a szemcseméret-növelés a konvencionális magnézium-klorid hordozós katalizátorokhoz képest korlátozott.

Ezért a találmányi feladat egy olyan eljárás kifejlesztése volt, amely lehetővé teszi a metallocén katalizátorokkal előállított poliolefinek szemcseméretének és szemcseméret-eloszlásának célirányos szabályozását.

Meglepetésszerűen azt találtuk, hogy egy speciális hordozóanyag használata és egy metallocén katalizátor, valamint egy kokatalizátor, illetve aktivátor reakciótermékének ezt követő fixálása útján a polimer szemcseméret-eloszlása célszerűen beállítható.

A találmány tárgya ezért eljárás katalizátorhordozó előállítására, mely abban áll, hogy

a) egy hidrofil, makroporózus, diszperz alumínium-oxidot, szilícium-oxidot, titán-oxidot vagy cirkónium-oxidot vagy e vegyületek keverékét vagy e fémek keverékoxidját 110–800 °C-on megszárítunk,

b) majd egy aluminoxánnal és ezt követően

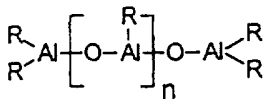
c) 4–15 szénatomos, az alifás vagy aromás diolok, aldehidek, dikarbonsavak, primer és szekunder diaminok, diepoxivegyületek, valamint a trietanol-amin, glicerin vagy tetraetil-pentamin csoportjába tartozó többfunkciós szerves térhálósító szerrel, a ketoalkoholok és a β-diketonok kivételével, reagáltatunk.

A találmány további tárgyát képezi a találmány szerinti eljárással előállított katalizátorhordozó. A találmány szerinti katalizátorhordozót többlépéses reakcióval egy szervetlen oxidból állítjuk elő.

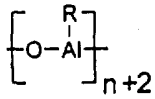
Az első (a) lépésben egy, előnyös módon belső felületekkel nem rendelkező hidrofil, makroporózus és diszperz alumínium-, szilícium-, titán- vagy cirkónium-oxidot – mint amilyeneket a 870 242 számú német és az A–585 544 számú európai szabadalmi leírások írnak le – vagy ezek keverékét vagy e fémek keverék-oxidját nitrogénáramban vagy vákuumban 110 °C-tól 800 °C-ig terjedő hőmérsékleten 1 órától 24 óráig terjedő ideig víztelenítünk. Ezután megmérjük a felületi hidroxilcsoportoknak a választott szárítási hőmérséklettől függő koncentrációját. Kiindulási anyagként alkalmasak például a 870 242 számú német vagy az A–585 544 számú európai szabadalmi leírások szerinti, gáz alakú fémkloridokból vagy szilíciumvegyületekből magas hőmérsékletű hidrolízis eljárással előállított oxidos anyagok, de minden egyéb, a nevezett tulajdonságokkal rendelkező hidrofil oxidos anyag is. A diszperz oxidok átlagos primerszemcse-mérete maximálisan 100 μm, előnyösen legfeljebb 10 μm és különösen előnyösen a kolloid tartományban van, előnyös módon ezek 3–110 nm méretű, nagy diszperzitásfokú részecskék. Előnyös módon e célra a Degussa cég Aluminiumoxid C vagy Aerosil 130 nevű termékét használjuk.

A második (b) lépésben a megszárított oxidot egy alumínium-oxánnal reagáltatjuk, például oly módon, hogy az oxidot valamely szénhidrogén oldószerben, például toluolban szuszpendáljuk úgy, hogy azt az oldószer befedje. Ezután aluminoxán felesleggel reagáltatjuk, majd 20–60 °C hőmérsékleten vákuumban megszárítjuk.

A találmány szerint e célra egy (I) általános képletű, lineáris típusú és/vagy (II) általános képletű ciklusos típusú aluminoxánt használunk,



(I)



(II)

mely képletekben az R szubsztituensek lehetnek azonosak vagy különbözők, és jelentésük 1–6 szénatomos alkilcsoport és n jelentése 1-től 50-ig terjedő egész szám. Az R szubsztituensek jelentése előnyösen azonos, és metil-, izobutil-, fenil- vagy benzilcsoport lehet. Az aluminoxán különféle módokon, ismert eljárásokkal állítható elő. Az egyik lehetőség például alumínium-alkilek átalakítása kristályvíztartalmú alumínium-szulfáttal (A–302 424 számú európai szabadalmi leírás). Találmányunk szerint előnyös módon a kereskedelemben szokásos metil-aluminoxánt (a Witco cég MAO terméke) használjuk. Az alumínium (mint aluminoxán) felületi hidroxil-csoportokhoz viszonyított mólaránya 1 és 50 között, előnyösen 1 és 20 között, különösen előnyösen 5 és 10 között van.

A harmadik (c) lépésben a b) lépésben nyert száraz reakcióterméket előnyös módon ismét szuszpendáljuk. Az oldó-, illetve szuszpendálószer megválasztása mindenekelőtt a használt többfunkciós térhálósító szer oldékonyságától függ. Ha például alifás vagy aromás diolokat használunk, akkor a tetrahidrofurán (HF) vagy más éterek, például a metil-tercier-butil-éter alkalmas. Különösen előnyös olyan oldószer megválasztása, amelynek a forráspontja a b) lépésben előállított szilárd anyag bomlási hőmérséklete alatt van.

A b) reakciólépés így szuszpendált reakcióterméket előnyösen egy vagy több, többfunkciós térhálósító szernek ugyanazon oldószerrel készült oldatával kezeljük. A reakcióelegyet körülbelül 30 percig keverjük, majd az oldószert a forráspontja feletti, de a szilárd anyag bomlási hőmérséklete alatti hőfokon megszárítjuk. Tetrahidrofurán, mint oldószer használata esetén például ez a hőfok 70 °C és 100 °C között van. Esetleges meg nem kötött komponensek eltávolítása céljából a sarzsot még egyszer szuszpendáljuk valamely oldószerben, mint például toluolban, 10 percig keverjük, és a mosásra használt toluolt dekantáljuk. Ezután a terméket vákuumban, körülbelül 100–120 °C hőmérsékleten addig szárítjuk, míg a katalizátorhordozónak jól szóródó porát kapjuk meg.

A találmány szerint használandó többfunkciós szerves térhálósító szerként minden olyan, egynél több funkcionális csoporttal rendelkező szerves vegyület használható, amely egy fém-szén kötéssel tud reagálni. Előnyösen kétfunkciós térhálósító szereket használunk. Ilyen kétfunkciós szerves vegyületek lehetnek például az alifás vagy aromás diolok, aldehidek, dikarbonsavak, primer vagy szekunder diaminok, di-epoxivegyületek. A zavaró mellékreakciók vagy reakciótermékek elkerülése céljából, amelyek további tisztítási műveleteket igényelnének, előnyös módon alifás és aromás diolokat, szekunder aminokat vagy di-epoxivegyületeket használunk vagy ezek keverékét. Különösen előnyös a bután-diol, hexándiol, dekándiol, biszfenol A és az 1,4-bután-diol-diglicidil-éter használata. Ezekben az esetekben oldószerként előnyösen tetrahidrofuránt használunk. Tri- vagy ennél több funkciós térhálósító szerként például a trietanol-amin, glicerin vagy tetraetil-pentamin használható.

Többfunkciós térhálósító szerek használata esetén fennáll továbbá annak a lehetősége, hogy a le nem reagált reakcióképes csoportokat egy további reakciólépésben például alkil-alumínium-vegyületekkel, mint trimetil-alumíniummal dezaktiváljuk.

A b) reakciólépésben alumínium-oxánként felhordott alumíniumnak és a térhálósító szernek a mólaránya tág határok között változhat, és 1 és 100, előnyösen 1 és 40, különösen előnyösen 5 és 12 között van. Ez a mólarány különösen a fémoxid minőségétől és előkezelésétől, a használt aluminoxán minőségétől, az alumíniumnak (mint aluminoxánnak) a fémoxid felületi hidroxilcsoportjaihoz viszonyított mindenkori mólarányától, valamint a térhálósító szer minőségétől függ. Nagyobb alumínium/térhálósító szer mólarányokat mindenekelőtt akkor alkalmazunk, ha olyan tri- vagy ennél több funkciós térhálósító szereket használunk, amelyeknek ennek megfelelően nagyobb számú térhálósítási lehetőségük van.

A találmány egy további tárgyát hidrofil, makropórusos, diszperz alumínium-oxid, szilícium-oxid, titán-oxid vagy cirkónium-oxid vagy ezek keveréke, illetve e fémek vegyes oxidjai és aluminoxán alapú katalizátorhordozó képezi, amelyre jellemző, hogy többfunkciós térhálósító szerekkel van térhálósítva. Ennek a térhálósított katalizátorhordozónak, amely például a fentiekben leírt eljárással állítható elő, igen kicsi a toluolban oldható aluminoxán része, előnyösen 0,01–1,4 mol%, különösebben 0,02–1,0 mol%, különösen előnyösen 0,04–0,08 mol% az aluminoxánként felhasznált alumínium egy móljára számítva, 70 °C-on mérve.

A találmány szerinti katalizátorhordozónak egy sor jellemző tulajdonsága van.

Az aluminoxán és a többfunkciós szerves térhálósító szer közötti térhálósodási reakciótól függően, nagy diszperzitású fémoxidok használata esetén a fajlagos felület körülbelül 70–120 m^2/g-ról legalább 140–200 m^2/g-ra, előnyösen 150–170 m^2/g értékre nő (meghatározási módszer: nitrogénabszorpció, BET-egyenlet). Nagy diszperzitású fémoxidok használata esetén a részecskeméret körülbelül 10–30 nm-ről 1–10 μm-re, előnyösen 3–6 μm-re nő (meghatározási módszer: transzmissziós elektronmikroszkópia, TEM).

Egy további hatás abban áll, hogy az aluminoxán oldhatósága a térhálósodási reakció következtében csökken. Ennek a hatásnak kimutatása alkalmas szerves oldószerekkel, például toluollal végzett extrakciós kísérletekkel, majd az így nyert oldatok alumíniumtartalmának mérésével (meghatározási módszer: atomabszorpciós spektroszkópia) történhet.

Ha a találmány szerint használt oxidhordozót, például Alumina C-t csak egyetlen aluminoxánnal, előnyösen metil-aluminoxánnal, például 20–10:1 (aluminoxán):OH (oxidhordozó) mólarányban reagáltatjuk, akkor 1–3 órás toluolos extrakcióval mind szobahőmérsékleten, mind 70 °C-on 45–60 mol% aluminoxán oldhatóságot találunk (a felhasznált metil-aluminoxán egy alumínium-móljára számítva). Ha az Al (aluminoxán):OH (oxidhordozó) mólarányt kisebbre választjuk, mint 10:1, akkor az aluminoxán oldhatósága is csökken. Al:OH=1,6 mólarány mellett például az oldhatóság 1,5 mol%.

A felhordott aluminoxán szerves, többfunkciós vegyületekkel végzett kémiai reagáltatása az amorf, térhálósított fázisnak az oxidhordozón történő stabilis fixálására vezet. A toluolban oldható kiindulási vegyületek leoldódása gyakorlatilag elhanyagolható.

Ha például a leírt előállítási eljárás szerint a térhálósítási lépést egy többfunkciós szerves térhálósító szerrel, például biszfenol A-val 8:1-nél kisebb Al (aluminoxán):biszfenol A mólaránnyal hajtjuk végre, akkor valamennyi katalizátorhordozó 1–3 órás toluolos extrakciója után csak nyomnyi mennyiségben (<0,1 mol%) találunk oldható komponenseket. A többfunkciós szerves vegyületekkel végzett térhálósítás után egy mosási lépés is beiktatható. Ezeknek a mosóoldatoknak az alumíniumtartalom-meghatározásánál szintén csak nyo-

mokban (<0,1 mol%) lehet aluminoxán komponenst kimutatni.

A találmány szerinti katalizátorhordozó előnyös módon hordozós metallocén katalizátor előállítására használható fel.

A találmány egy további tárgya ezek szerint egy olyan, hordozott metallocén katalizátor (hordozós katalizátor), amely a fentiekben leírt, találmány szerinti (a) katalizátorhordozónak, a metallocénnek az aktivátorok (b) reakciótermékével nyert reakciótermékét tartalmazza. Aktivátorként például aluminoxánok és perfluor-tetrafluor-fenilborátok alkalmasak. Aluminoxánként valamennyi, a katalizátorhordozó előállítására már említett vegyülettípus felhasználható. Előnyösen aluminoxánokat, különösen metil-aluminoxánokat használunk. Különböző aktivátorok keverékének alkalmazása is lehetséges.

Elvileg bármely metallocén vagy metallocén-keverék reagáltatható az aktivátorokkal. Lehetséges metallocének például a periódusos rendszer IVb, Vb vagy VIb csoportjába tartozó fémek hidat nem tartalmazó, nem szubsztituált vagy szubsztituált ciklopenta-dienil-, indenil- és fluorenil-vegyületei, mint például a bisz(izopropil-diciklo-pentadienil)-cirkónium-diklorid; a periódusos rendszer IVb, Vb vagy VIb csoportjába tartozó fémek áthidalt, nem szubsztituált vagy szubsztituált, aszimmetrikus vagy szimmetrikus ciklopenta-dienil-, indenil- és fluorenil-vegyületei, mint például az etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid vagy az etilén-bisz-(ferroceno-indenil)-cirkónium-diklorid, mint ezeket az A–4417542 számú német, valamint az A–530647 vagy A–563917 számú európai szabadalmi leírások leírják.

A hordozós metallocén katalizátor előállítása oly módon történik, hogy a találmány szerinti katalizátorhordozót a metallocénnel és az aktivátorok reakciótermékével érintkeztetjük. E célból például először a metallocén keverhető össze az aktivátorral. A keverés előnyös módon valamilyen oldószerben történik. Ennek érdekében a metallocént például egy iners szénhidrogénben oldjuk fel, és az aktivátor, például az aluminoxán oldatával keverjük össze. Iners oldószerként használhatók például alifás vagy aromás szénhidrogének, előnyösen a toluol. Az aktivátor koncentrációja az oldatban az oldat összmennyiségére számított 5–30 tömeg% tartományban van. A metallocéneket előnyös módon egy mól aktivátorra számított 10^{-4}–1 mol mennyiségben használjuk. A keverési idő 5 perc és 24 óra között van, előnyösen 5–60 perc. –10 °C és +70 °C közötti, különösen 10–40 °C hőmérsékleten dolgozunk.

A metallocén/aktivátor reakciókeveréknek a katalizátorhordozóval történő összekeverését előnyösen oldatban végezzük. E célból a katalizátorhordozóra iners oldószert rétegelünk, majd összekeverjük a metallocén-aktivátor komplex oldatával. Oldószerként előnyösen iners alifás és aromás szénhidrogéneket, különösen toluolt használunk. A reakcióidő 10 perc és 24 óra között van, előnyösen 10–60 perc. 0 °C és 80 °C közötti, különösen 10 °C és 50 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakció befejezése után az oldószert előnyös módon vákuumban, 10 °C és 90 °C közötti, előnyösen 25 °C és 70 °C közötti hőmérsékleten leszívatjuk, azután a reakcióterméket valamely alacsony forráspontú, iners, alifás szénhidrogénnel többször mossuk. Előnyösen n-pentánt használunk. A hordozós katalizátor metallocén-tartalma a 0,01–10 tömeg%, előnyösen a 0,1–3 tömeg% tartományban van a teljes katalizátor össztömegére számítva.

A katalizátor szemcsemérete és szemcseméret-eloszlása például a c) lépésben a térhálósítási fokkal szabályozható. Optimális körülmények között a katalizátorpor azzal tűnik ki, hogy finomszemcsés (1 μm-nél kisebb szemcseméretű) frakciója igen kevés, csak mintegy 1%-ot tesz ki.

A találmány egy további tárgya eljárás poliolefinek előállítására olefinek polimerizálása vagy kopolimerizálása útján, mely abban áll, hogy polimerizációs katalizátorként a találmány szerinti hordozós metallocén katalizátort használjuk.

A találmány még további tárgya a találmány szerinti hordozós metallocén katalizátorok alkalmazása olefinek poliolefinekké történő polimerizálásához vagy kopolimerizálásához.

A találmány szerinti katalizátor mind por, mind valamely iners szénhidrogénnel, például pentánnal, hexánnal, ciklohexánnal vagy ásványolajokkal készült szuszpenzió alakjában használható fel.

A polimerizációt ismert módon oldatban, szuszpenzióban vagy gázfázisban, folyamatosan vagy szakaszosan, –10 °C-tól +200 °C-ig, előnyösen +20 °C-tól +80 °C-ig terjedő hőmérsékleten hajtjuk végre.

A találmány szerinti hordozós katalizátor minden további aktiváló adalékanyag nélkül is polimerizációaktív. Különösen előnyösnek bizonyultak azonban komplexképzőként és aktiváló adalékanyagként az alumínium-alkilek, előnyösen a trimetil-, trietil- vagy triizobutil-alumínium vagy az alkil-aluminoxánok, például a metil-aluminoxán használata. A felhasznált mennyiség a metallocén katalizátor átmeneti fémének 1 móljára számított 50–5000, előnyösen 100–500 mol alumíniumra vonatkoztatva.

R^a–CH=CH–R^b általános képletű olefineket polimerizálunk vagy kopolimerizálunk. Ebben a képletben R^a és R^b jelentése azonos vagy különböző, és jelentésük egy hidrogénatom vagy 1–20 szénatomos alkilcsoport. R^a és R^b azonban az őket összekötő szénatomokkal gyűrűt is képezhetnek. Olefinként például etilén, propilén, 1-butén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén, 1-oktén, ciklopentén, norbornén vagy norbornadién polimerizálható vagy kopolimerizálható. Előnyösen etilént, propilént és butént, különösen előnyösen etilént és propilént polimerizálunk vagy kopolimerizálunk.

Móltömeg-szabályozó szerként, amennyiben ez szükséges, hidrogént adunk a reakcióelegyhez. A polimerizációt szokásos módon 0,5–150 bar nyomáson, előnyösen az 1–40 bar nyomástartományban végezzük.

Ha a polimerizációt szuszpenziós vagy oldatpolimerizáció formájában hajtjuk végre, akkor egy

iners oldószert használunk. Oldószerként például alifás vagy cikloalifás szénhidrogének, mint pentán, hexán vagy ciklohexán használhatók. Használható a toluol is. Előnyös módon folyékony monomerben polimerizálunk.

Etilénnek propilénnel végzett polimerizációjánál előnyösen folyékony propilénben vagy hexánban, mint szuszpendálószerben végezzük a polimerizációt. Folyékony propilénben végzett polimerizációnál az etilént előnyös módon olyan mennyiségben adagoljuk, hogy a folyékony fázis felett $P_{C3}/P_{C2}>0,5$, különösen >1,0 parciális nyomásviszony alakuljon ki (ahol P_{C2}=az etilén parciális nyomása a szuszpenzió feletti gázfázisban; P_{C3}=a propilén parciális nyomása a szuszpenzió feletti gázfázisban). Hexánban, mint szuszpendálószerben végzett kopolimerizációnál 1–50 mol%, előnyösen 5–30 mol% propiléntartalmú etilén/propilén gázelegyet használunk. Az össznyomást a polimerizáció alatt utánadagolással állandó értéken tartjuk. Az össznyomás 0,5–40 bar, előnyösen 1–20 bar. A polimerizáció időtartama 10 perctől 6 óráig, előnyösen 30 perctől 2 óráig tart.

A találmány szerinti használt katalizátorok homo-, ko- és blokk-kopolimerek előállítását teszik lehetővé. Felhasználásukkal lehetővé válik, hogy a polimerizátumok szemcseméretét a hordozóanyag előállítási körülményeitől függően célirányosan szabályozzuk. Ezért a találmány szerinti katalizátornak különös előnye, hogy a polimerizátumok szemcseméretét az alkalmazott technológia mindenkori követelményeihez lehet igazítani.

A szemcseméret és szemcseméret-eloszlás célirányos szabályozásának lehetőségén kívül a találmány szerinti eljárásnak az a további előnye is megvan, hogy a nyert polimerek gömb alakban vannak jelen, és csak kis finomszemcsés frakciót tartalmaznak.

További előnyök adódnak az előállítási technológiából. A katalizátor elvileg „egyedényes" eljárással állítható elő, ahol megfelelő reakcióvezetés mellett nem képződnek zavaró melléktermékek, és a használt oldószerek újra felhasználhatók.

Az alábbi példák a találmány közelebbi megvilágítását célozzák.

Ezekben az alábbi rövidítések jelentése a következő:

MC metallocén
MAO metil-aluminoxán
TEAL trietil-alumínium
M_w GPC-vel (gélpermeációs kromatográfiával) meghatározott súlyátlag molekulatömeg g/mol-ban
M_n GPC-vel (gélpermeációs kromatográfiával) meghatározott számátlag molekulatömeg g/mol-ban
M_w/M_n molekulatömeg-eloszlás
d_{50} szitaanalízissel meghatározott átlagos szemcseátmérő
T_m DSC-vel (Differential Scanning Calometry) meghatározott olvadáspont

A MAO-oldatok koncentrációit mindig tömeg%-ban adjuk meg.

1. példa

Az „A" hordozós katalizátor előállítása

Hordozóanyagként a Degussa cég „Aluminiumoxid C" termékét használtuk. Ennek átlagos polimer szemcsemérete a kolloid tartományban van, és azt a gyártó 13 mm-ben adja meg. Az oxidot felhasználás előtt előbb 110 °C-on 16 órán át vákuumban szárítottuk, ezután 24 órán át vákuumban 400 °C-on izzítottuk, és 1,5 bar nitrogén túlnyomás alatt lehűtöttük, majd tároltuk. Az OH-tartalom 0,88 mmol/g Al_2O_3 volt [meghatározási módszer Zeriwitinov szerinti; Houben-Weyl: „Methoden der organischen Chemie" (1953), 317. oldal]. 5 g Aluminiumoxid C-t 40 ml száraz toluolban szuszpendáltunk.

Ezután a szuszpenziót 24,14 g 10%-os toluolos MAO-oldattal (a Witco cég gyártmánya; 44 mmol Al) kevertük össze, és 45 percig kevertük. Ezután az oldószert szobahőmérsékleten enyhe keverés közben vákuumban leszívattuk. Ezután a kapott szilárd anyagot 40 ml vízmentes tetrahidrofuránban újra szuszpendáltuk. A szuszpendált reakcióelegyhez 5 perc alatt hozzáadtuk 3,96 mmol biszfenol A 40 ml tetrahidrofuránnal készült oldatát, és az elegyet további 30 percig kevertük. Ezt követően az oldószert enyhe keverés közben 30 perc alatt 70 °C-on vákuumban leszívattuk. A kapott finomszemcsés porhoz még egyszer 60 ml toluolt adtunk, 10 percig kevertük, ezután 15 percig állni hagytuk, és a leülepedett szilárd anyag feletti átlátszó oldatot dekantáltuk. Ezután keverés közben 100 °C-on vákuumban megszárítottuk.

Az így nyert katalizátorhordozót ismét szuszpendáltuk toluolban, majd hozzáadtuk egy 45 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-kloridból (a Witco cég gyártmánya) és 21,42 mmol 10%-os MAO-oldatból álló keverék toluolos elegyét. Az aktív cirkonocén/MAO-komplexet előbb 15 percig állni hagytuk.

Újabb 30 perces keverés után a toluolt szobahőmérsékleten ledesztilláltuk, ezután kétszer 40 ml vízmentes n-pentánnal mostuk, és vákuumban megszárítottuk. Egy hordozós metallocén katalizátor („A" hordozós katalizátor) maradt vissza sárga színű, finomszemcsés szilárd anyag alakjában, melynek metallocén-tartalma 0,48 tömeg% volt, és amelynek a színe többnapos, iners gáz alatti állás után narancstól vörösbarnára változott.

2. példa

Polimerizáció az „A" hordozós katalizátorral

Egy 2 literes (Büchi-gyártmányú) keverős reaktort szobahőmérsékleten iners gázzal öblítettünk át, majd azt megtöltöttük 1,42 g 10%-os MAO-oldattal (Al[MAO]:Zr[MC]=200) és 200 g folyékony propilénnel, majd a keveréket 350 fordulat/perc sebességgel 5 percig kevertük.

Az 1. példa szerint előállított „A" hordozós katalizátor 0,987 g-ját további 300 g propilénnel a reaktorba öblítettük, a keverő fordulatszámát 700 fordulat/percre növeltük, a sarzsot a 70 °C polimerizálási hőmérsékletre melegítettük fel, és ezt a hőmérsékletet 2 órán át állandó értéken tartottuk. A reakciót 2 óra múlva a propilén lehajtásával befejeztük. 100 g D_{50} (átlagos szem-

cseátmérő)=2000 μm és 4,23 tömeg% 200 μm-nél kisebb finomszemcsés frakciót tartalmazó polipropilént kaptunk. A polimerszemcsék gömb alakúak voltak (M_w=25 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,5; T_m=131 °C).

3. példa

Polimerizáció az „A" hordozós katalizátorral

Egy 5 literes reaktort (Büchi-gyártmány) szobahőmérsékleten iners gázzal öblítettünk át, majd abba 3,64 ml 1,011 mólos trietil-alumínium-oldatot (oldószer: hexán; Al[TEAl]:Zr[MC]=100). 500 g cseppfolyós propilént töltöttünk, és az elegyet 5 percig 350 fordulat/perc sebességgel kevertük.

Az 1. példában leírtak szerint előállított „A" hordozós katalizátor 0,987 g-ját további 300 g propilénnel a reaktorba öblítettük, a keverő fordulatszámát 700 fordulat/percre növeltük, a sarzsot felmelegítettük a polimerizáció 70 °C hőmérsékletére, és ezt a hőmérsékletet két órán át állandó értéken tartottuk. A reakciót a propilén lefúvatásával két óra múlva befejeztük. 80 g polipropilént kaptunk, melynek átlagos szemcseátmérője d_{50} (szitaanalízissel) 710 μm-nek, finomszemcsés (kisebb mint 200 μ) frakciója 1,6 tömeg%-nak adódott. A polimerszemcsék gömb alakúak voltak (M_w=27 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,5; T_m=132 °C).

4. példa

Polimerizáció az „A" hordozós katalizátorral

A kísérletet a 2. példában leírtakkal analóg módon végeztük, de 0,992 g „A" hordozós katalizátort használtunk, 10%-os MAO-oldatot nem adtunk az elegyhez.

11 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője (szitaanalízissel) 500 μm-nek adódott, finomszemcsés (200 μm-nél kisebb méretű) frakciója 3,6 tömeg% volt. A polimerszemcsék gömb alakúak voltak (M_w=28 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,3; T_m=136 °C).

5. példa

A „B" hordozós katalizátor előállítása

Hordozóanyagként (Degussa-gyártmányú) Aluminiumoxid C-t használtunk. Az oxidot felhasználás előtt először 400 °C-on 4 órán át nitrogénáramban megszárítottuk. Az OH-tartalom 0,99 mmol/g Al_2O_3 volt.

3,75 g Aluminiumoxid C-t 40 ml száraz toluollal szuszpendáltunk. Ezután a szuszpenziót 7,65 g 30%-os toluolos MAO-oldattal (Witco-gyártmány; 37,1 mmol Al) kevertük össze, és 45 percig kevertük. Ezután enyhe keverés mellett az oldószert vákuumban ledesztilláltuk.

Ezután a kapott szilárd anyagot 40 ml vízmentes tetrahidrofuránnal ismét szuszpendáltuk. A szuszpenzióban lévő reakcióelegyhez 5 perc alatt hozzáadtuk 4,82 mmol biszfenol A 40 ml tetrahidrofuránnal készült oldatát, és az elegyet további 30 percig kevertük. Ezután az oldószert enyhe keverés közben 30 percen belül 70 °C-on vákuumban ledesztilláltuk. A kapott finomszemcsés porhoz még egyszer hozzáadtunk 60 ml toluolt, 10 percig kevertük, ezt követően 15 percen át állni hagytuk, és a leülepedett szilárd anyag feletti átlátszó folyadékot dekantáltuk. Ezután az anyagot keverés közben 100 °C-on vákuumban megszárítottuk.

Az így előállított hordozóanyag 1,8 g-ját ismét szuszpendáltuk toluolban, és hozzáadtuk 36 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid (a Witco cég gyártmánya) és 3,75 mmol 30%-os MAO-oldat (Al:Zr mólarány=210) toluolos keverékét. Az aktív cirkonocén/MAO-komplexet előbb 15 percig állni hagytuk.

Újabb 30 perces keverési időtartam után a toluolt szobahőmérsékleten ledesztilláltuk, ezután kétszer 40 ml vízmentes pentánnal mostuk, és vákuumban szárítottuk. Egy narancsszínű, finomszemcsés szilárd anyag maradt vissza, melynek metallocéntartalma 2 tömeg% volt.

6. példa

Polimerizáció a „B" hordozós katalizátorral

Egy 2 literes (Büchi-gyártmányú) keverős reaktorba, annak iners gázzal szobahőmérsékleten történő átöblítése után 200 g cseppfolyós propilént töltöttünk és azt 5 percig kevertük.

Az 5. példában leírtak szerint előállított „B" hordozós katalizátor 0,250 g-ját további 300 g propilénnel a reaktorba öblítettük, a fordulatszámot 700 fordulat/percre növeltük, a sarzsot a 70 °C polimerizációs hőmérsékletre melegítettük fel, és ezt a hőfokot két órán át állandó értéken tartottuk. A reakciót két óra múlva a propilén lehajtásával befejeztük. 100 g polipropilént kaptunk, amelynek szitaanalízissel meghatározott d_{50} átlagos szemcseátmérője 1500 μm volt, finomszemcsés (kisebb mint 200 μm) frakciójának mennyisége pedig 4 tömeg%. A polimerszemcsék gömb alakúak voltak (M_w=27 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,3; T_m=133 °C).

7. példa

Polimerizáció „B" hordozós katalizátorral

A kísérletet a 6. példában leírtakkal analóg módon végeztük, de 0,162 g „B" hordozós katalizátort használtunk. Propilén-ellenáramban, a polimerizáció megkezdése előtt komplexképzőként 0,05 ml 1 mólos hexános trimetil-alumínium-oldatot adtunk hozzá, ezután az elegybe 200 g propilént adagoltunk be, majd azt 5 percig kevertük. Ezután adtuk be a katalizátort további 300 g propilénnel. 2 órás 70 °C-on végzett polimerizáció után a polimerizációt a propilénfelesleg lehajtásával megszakítottuk. 56 g igen egységes terméket tudtunk kinyerni, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője, melyet szitaanalízissel határoztunk meg, 1000 μm volt, finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakciójának mennyisége 0,7 tömeg%. A polimerszemcsék gömb alakúak voltak (M_w=24 000 g/mol; eloszlási tartomány=2; T_m=130 °C).

8. példa

A „C" hordozós katalizátor előállítása

A kísérletet az 1. példában leírtakkal analóg módon hajtottuk végre, de az Aluminiumoxid C-t előzőleg

400 °C-on nitrogén-ellenáramban 4 órán át szárítottuk. Az OH-tartalom 0,99 mmol/g Al_2O_3 volt.

A megszárított hordozóanyag 5,8 g-ját 11,15 g 30%-os MAO-oldattal (57,42 mmol Al) reagáltattuk. Ezután a reakcióterméket 4,305 mmol biszfenol A-val reagáltattuk (Al[MAO]:biszfenol A=13). A hordozós katalizátor előállítása úgy történt, hogy ehhez az anyaghoz hozzáadtuk 48 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid és 12,6 g 10%-os MAO-oldat keverékét. Tökéletes megszárítás után egy halványsárga színű, finomszemcsés port kaptunk, melynek metallocén-tartalma 0,5 tömeg% volt.

9. példa

Polimerizáció a „C" hordozós katalizátorral

A kísérletet a 2. példában leírtakkal analóg módon végeztük. A reakcióelegyhez komplex képzőként 1,025 g 10%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) és 0,5869 g szilárd „C" hordozós katalizátort adtunk. A folyékony propilén összmennyisége 500 g volt.

50 g polipropilént kaptunk, amelynek d_{50} átlagos szemcseátmérője, melyet szitaanalízissel határoztunk meg, 2000 μm volt, finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakciójának mennyisége 4,0 tömeg%. A polimerrészecskék gömb alakúak voltak (M_w=26 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,5; T_m=132 °C).

10. példa

A „D" hordozós katalizátor előállítása

A kísérletet az 1. példában leírtakkal analóg módon végeztük, de az Aluminiumoxid C hordozóanyagot előzőleg nitrogén-ellenáramban 4 órán át 200 °C-on szárítottuk. Az OH-tartalom 1,97 mmol/g Al_2O_3 volt.

A megszárított hordozóanyag 4,8 g-ját 9,18 g 30%-os MAO-oldattal (47,28 mmol Al; Al[MAO]:OH[Al_2O_3]=5) reagáltattuk. Ezután a reakcióterméket 3,78 mmol biszfenol A-val reagáltattuk. A hordozós katalizátor előállítása úgy történt, hogy az elegyhez hozzáadtuk 41,8 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid és 4,7 g 30%-os MAO-oldat keverékét. Teljes megszárítás után sárga színű, finomszemcsés port kaptunk, melynek metallocén-tartalma 0,5 tömeg% volt.

11. példa

Polimerizáció „D" hordozós katalizátorral

A 2. példában leírtakkal analóg módon végeztük a kísérletet, előbb 1,726 g 10%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) és 200 g cseppfolyós propilént töltöttünk az előzőleg iners gázzal átöblített reaktorba. 5 perc keverési idő után szobahőmérsékleten megtörtént a 0,997 g „D" hordozós katalizátor és további 300 g propilén beadagolása. A polimerizáció időtartama 2 óra volt, a polimerizációs hőmérséklet 70 °C. Ezt követően a propilénfelesleget lehajtottuk. 94 g polipropilént kaptunk, amelynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis eredménye szerint 1000 μm volt, és finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakciójának mennyisége 5,74 tömeg%. A polimerrészecskék gömb alakúak voltak (M_w=24 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,7; T_m=129 °C).

12. példa

Az „E" hordozós katalizátor előállítása

Az előállítást a 10. példában leírtakkal analóg módon végeztük, 4 g szárított Aluminiumoxid C-t 15,3 g 30%-os MAO-oldattal reagáltattunk. Ezután a reakcióterméket 7,92 mmol biszfenol A-val reagáltattuk. A hordozós katalizátor előállítása úgy történt, hogy ehhez az elegyhez hozzáadtuk 44,0 mg etilén-bisz-(indenil)-cirkónium-diklorid és 1,9 g 10%-os MAO-oldat keverékét. A teljes megszárítás után egy sárga színű, finomszemcsés port kaptunk, melynek metallocéntartalma 0,52 tömeg% volt.

13. példa

Polimerizáció az „E" hordozós katalizátorral

A 2. példában leírt kísérlettel analóg módon az iners gázzal átöblített 2 literes reaktorba először 0,54 g 30%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) és 200 g cseppfolyós propilént töltöttünk. 5 perc szobahőmérsékleten végzett keverés után következett 0,749 „E" hordozós katalizátor és további 300 g propilén beadagolása. A polimerizáció időtartama 2 óra, a polimerizálási hőmérséklet 70 °C volt, ezután a propilén feleslegét lehajtottuk. 35 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcsemérete a szitaanalízis szerint 1000 μm, és finomszemcsés (kisebb mint 200 μm) frakciójának mennyisége 4,2 tömeg% volt. A polimerrészecskék gömb alakúak voltak (M_w=26 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,6; T_m=132 °C).

14. példa

Polimerizáció az „E" hordozós katalizátorral

Egy 2 literes keverős autoklávba nitrogén-ellenáramban 0,76 ml 1,011 mólos, hexánban oldott trietil-alumínium-oldatot fecskendeztünk be. Ezután a reaktorba szobahőmérsékleten 0,307 g „E" hordozós katalizátort öblítettünk be 1 liter vízmentes hexánnal. A reaktort ezután felfűtöttük 70 °C polimerizálási hőmérsékletre. A polimerizálási hőmérséklet elérése után a reaktort 0,4 bar nyomásra vákuumoztuk, és etilént adagoltunk be. Az össznyomás 5 bar volt, és ezt a polimerizáció alatt konstans értéken tartottuk. A polimerizációt 2 óra múlva megszakítottuk, az etilénfelesleget lehajtottuk.

21 g golyó alakú polimerizátumot kaptunk. A d_{50} átlagos szemcseátmérő a szitaanalízis szerint 250 μm, a finomszemcsés (100 μm-nél kisebb) frakció mennyisége 2% volt (M_w=104 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,9; T_m=136 °C).

15. példa

Az „F" hordozós katalizátor előállítása

A hordozóanyag szárítását a 8. példában leírtakkal analóg módon, az azt követő kísérletet az 1. példában leírtakkal analóg módon végeztük. 5,7 g megszárított hordozóanyagot 11,3 g 30%-os MAO-oldattal (57,4 mmol Al) reagáltattunk. Ezután a reakciótermék 6,29 g-ját 5,08 mmol biszfenol A-val (Al[MAO]:biszfenol A=8) reagáltattuk. A hordozós katalizátor előállítása úgy történt, hogy ez utóbbi termékhez hozzá-

adtuk 59 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid és 19,28 g 10%-os MAO-oldat keverékét. A teljes megszárítás után sárga színű, finomszemcsés, 0,7 tömeg% metallocén-tartalmú port kaptunk.

16. példa

Polimerizáció az „F" hordozós katalizátorral

A polimerizáció a 3. példában leírtakkal analóg módon történt. 3,43 g 10%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) használtunk fel. A hordozó mennyisége 1,50 g, a polimerizáció időtartama 2 óra, a polimerizálási hőmérséklet 70 °C volt. A polimerizáció végén a propilénfelesleget lehajtottuk. 350 g polipropilént kaptunk, amelynek d_{50} átlag szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 500 μm, finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakciója 9,26 tömeg% volt. A polimerrészecskék gömb alakúak voltak (M_w=25 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,4; T_m=130 °C).

17. példa

Polimerizáció az „F" hordozós katalizátorral

A polimerizáció a 2. példában leírtakkal analóg módon történt. Az „F" hordozós katalizátort azonban előzőleg kiszitáltuk. A 14–10 μm közötti szitafrakciót használtuk fel. A hordozóanyag-mennyiség 0,494 g volt. A polimerizálási időtartam 2 óra, a polimerizálási hőmérséklet 70 °C volt. A polimerizáció végén a propilénfelesleget lehajtottuk. 138 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 710 μm, a finomszemcsés (200 μm-nél kisebb méretű) frakció mennyisége 2,25 tömeg% volt. A polimerrészecskék gömb alakúak (M_w=26 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,5; T_m=131 °C).

18. példa

A „G" hordozós katalizátor előállítása

A hordozóanyag szárítását a 8. példával analóg módon, az ezután következő kísérletet az 1. példában leírtakkal analóg módon végeztük. A megszárított hordozóanyag 3,32 g-ját 18,02 g 10%-os MAO-oldattal (32,82 mmol Al) reagáltattuk. Ezután a reakcióterméket 1,48 mmol biszfenol A-val reagáltattuk (Al[MAO]:biszfenol A=22). A hordozós katalizátor előállítása úgy történt, hogy 25 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid és 6,8 g 10%-os MAO-oldat keverékét a térhálós hordozóanyag 4,57 g-jához adtuk. A teljes szárítás után egy sárga színű, finomszemcsés, 0,5 tömeg% metallocén-tartalmú port kaptunk.

19. példa

Polimerizáció a „G" hordozós katalizátorral

A polimerizáció a 2. példában leírtakkal analóg módon történt. 0,46 g 30%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) használtunk. A hordozóanyag mennyisége 0,735 g volt, a polimerizáció időtartama 2 óra, a polimerizálási hőmérséklet 70 °C volt. A polimerizáció végén a propilénfelesleget lehajtottuk. 50 g polipropilént kaptunk, amelynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 2000 μm és a finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakció mennyisége 4,20 tömeg% volt. A polimerszemcsék gömb alakúak (M_w=24 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,4; T_m=133 °C).

20. példa

A „H" hordozós katalizátor előállítása

Hordozóanyagként hidrofil, nagy diszperzitásfokú szilícium-dioxidot (a Degussa cég Aerosil 130 terméke) használtunk. A szemcseméretet a gyártó 16 nm-ben adja meg. Az oxidot felhasználás előtt először 400 °C-on 4 órán át nitrogén-ellenáramban megszárítottuk. Az OH-tartalom 0,71 mmol/g SiO_2 volt. 2,58 g száraz Aerosil 130-at 30 ml száraz toluolban szuszpendáltunk. Ezután a szuszpenziót 3,88 g 10%-os MAO-oldattal (a Witco cég gyártmánya; 7,07 mmol Al) kevertük össze, és 45 percig kevertük. Ezután enyhe keverés mellett az oldószert szobahőmérsékleten vákuumban ledesztilláltuk.

Ezután a kapott szilárd anyagot 30 ml vízmentes tetrahidrofuránban újra szuszpendáltuk. A szuszpendált reakcióelegyhez 0,636 mmol biszfenol A-ból és 20 ml tetrahidrofuránból álló oldatot adtunk 5 perc alatt, és azt további 30 percig kevertük. Ezután az oldószert enyhe keverés közben 30 percen belül 70 °C-on vákuumban lehajtottuk. A kapott finomszemcsés porhoz még egyszer 60 ml toluolt adtunk, 10 percig kevertük, 15 percig állni hagytuk, és a leülepedett szilárd anyag feletti átlátszó oldatot dekantáltuk. Ezután az anyagot keverés közben 100 °C-on vákuumban megszárítottuk.

Az így preparált hordozóanyagot ismét szuszpendáltuk toluolban, és hozzáadtuk 20,25 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid (0,048 mmol) 5,3 g (9,657 mmol Al) 10%-os MAO-oldatának toluolos keverékét. Az aktív cirkonocén/MAO-komplexet előzőleg 15 percig állni hagytuk.

Ismételt, 30 perces keverés után a toluolt szobahőmérsékleten ledesztilláltuk, ezt követően az anyagot kétszer, 40 ml vízmentes n-pentánnal mostuk, és vákuumban szárítottuk. Egy sárga színű, finomszemcsés, 0,6 tömeg% metallocén-tartalmú szilárd anyag maradt vissza, amelynek színe többnapos állás után narancssárgára változott.

21. példa

Polimerizáció a „H" hordozós katalizátorral

Egy 2 literes keverős reaktorba (Büchi-gyártmány) iners gázzal végzett átöblítés után szobahőmérsékleten 0,49 g 30%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=200) és 200 g cseppfolyós propilént töltöttünk, és a keveréket 350 fordulat/perc fordulatszámmal 5 percig kevertük.

A 20. példában leírtak szerint előállított 0,75 g „H" hordozós katalizátort további 300 g propilénnel a reaktorba öblítettünk, a fordulatszámot 700 fordulat/percre növeltük, a sarzsot a 70 °C polimerizálási hőmérsékletre melegítettük fel, és ezt a hőmérsékletet két órán át állandónak tartottuk. Két óra múlva a reakciót a propilén lefúvatásával befejeztük. 93 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 710 μm, és finomszemcsés (kisebb mint 200 μm) frakciótartalma 6,7 tömeg% volt. A polimerrészecskék gömb alakúak (M_w=23 000 g/mol; eloszlási tartomány=3,0; T_m=132 °C).

I. összehasonlító példa
A „J" hordozós katalizátor előállítása

A hordozóanyag szárítása a 8. példában leírtakkal analóg módon történt. A megszárított Aluminiumoxid C 5,7 g-ját 50 ml vízmentes toluolban szuszpendáltuk. Ezután a szuszpenziót 10,96 g 30%-os toluolos MAO-oldattal (56,4 mmol Al) kevertük össze, és 45 percig kevertük. Ezután az oldószert gyenge keverés közben szobahőmérsékleten ledesztilláltuk. A kapott szilárd anyag 2,8 g-ját előzetes reagáltatás nélkül egy térhálósító szerrel szuszpendáltuk ismét toluolban, majd 31 mg etilén-bisz(indenil)-cirkónium-diklorid és 8,5 g 10%-os MAO-oldat keverékével kevertük. Az aktív cirkonocén/MAO-komplexet előzetesen 15 percig állni hagytuk.

30 perc keverési időtartam után a toluolt szobahőmérsékleten lehajtottuk, az anyagot vízmentes n-pentánnal kétszer mostuk, és vákuumban megszárítottuk. Sárga színű, finomszemcsés, 0,9 tömeg% metallocéntartalmú szilárd anyag maradt vissza, amely többnapos, iners gáz alatti állás után a színét narancs-, illetve vörösbarna színűre változtatta.

II. összehasonlító példa
Polimerizáció a „J" hordozós katalizátorral

A polimerizáció a 2. példában leírtakkal analóg módon történt. 0,62 g 10%-os MAO-oldatot (Al[MAO]:Zr[MC]=250) használtunk fel. A hordozóanyag mennyisége 0,260 volt, a polimerizálási időtartam 90 perc, a polimerizálási hőmérséklet 50 °C. A polimerizáció végén a propilénfelesleget lefúvattuk. 230 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 1000 μm, finomszemcsés (kisebb mint 200 μm) frakciótartalma 4,13 tömeg% volt. A polimerrészecskék nem gömb alakúak voltak, hanem szabálytalan szerkezetű, összetapadt agglomerátumok (M_w=35 000; eloszlási tartomány=2,5; T_m=133 °C).

III. összehasonlító példa
Polimerizáció „J" hordozós katalizátorral

A kísérletet a 2. példában leírtakkal analóg módon végeztük. MAO helyett 0,41 ml 1,011 mólos trietil-alumínium-oldatot (oldószer: hexán; Al[TEAl]:Zr[MC]=100) használtunk. A hordozóanyag mennyisége 0,251 volt, a polimerizáció időtartama 60 perc, a polimerizálási hőmérséklet 50 °C. A polimerizáció végén a propilénfelesleget lehajtottuk. 360 g polipropilént kaptunk, melynek d_{50} átlagos szemcseátmérője a szitaanalízis szerint 1000 μm, finomszemcsés (200 μm-nél kisebb) frakciójának mennyisége 2,53 tömeg%. A polimerrészecskék nem gömb alakúak, hanem szabálytalan szerkezetű, összetapadt agglomerátumok (M_w=37 000 g/mol; eloszlási tartomány=2,4; T_m=133 °C).

IV. összehasonlító példa
A1 példa
Különböző MAO-tartalmú és térhálósítási fokú térhálósított hordozók szintézise, valamint jellemzése

400 °C-on 4 órán át szárított Aluminiumoxid C (0,99 mmol OH/g Al_2O_3) 5,08 g-ját 110 ml toluolban szuszpendáltuk. Ezután Al(MAO):OH(Al_2O_3)=10 mólarányban 10,36 g (50,26 mmol Al) 30%-os toluolos metil-aluminoxán-oldatot adtunk hozzá, és az elegyet szobahőmérsékleten 30 percig kevertük. Ezután az oldószert vákuumban leszívattuk. Az előállított port 90 ml tetrahidrofuránnal ismét szuszpendáltuk. Ezután a szuszpenzióhoz 10 ml tetrahidrofuránban oldott 1,48 g biszfenol A-t adtunk (Al[MAO]:biszfenol A mólarány=7,8), és az elegyet további 30 percig kevertük. Ezután az oldószer eltávolítása következett vákuumban 50 °C-on. Az így nyert finomszemcsés szilárd anyagot ismét felvettük 55 ml toluolban, 5 percig kevertük, majd a felette álló átlátszó oldatot dekantáltuk (a mosófolyadék alumíniumtartalmának meghatározása a felhasznált MAO alumíniummóljaira számítva 0,03 mol%-nál kisebb értéket eredményezett). A maradékot vákuumban 100 °C-on megszárítottuk, n-pentánnal szobahőmérsékleten még egyszer mostuk és vákuumban megszárítottuk. A kapott jól szóródó szilárd anyagot alaposan jellemeztük.

Toluollal extrahálható MAO-tartalom (3 óra után):

– szobahőmérsékleten	0,03 mol% (a felhasznált MAO mennyiségére vonatkoztatva),
– 70 °C-on	0,07 mol%,
szemcseméret:	3–5 μm,
BET-felület:	160 m^2/g.

A2–A10 példa

Az A2–A10 példa szerinti anyagokat ugyanazon szintézis-előírás szerint állítottuk elő, mint amit az A1 példában leírtunk, de különböző MAO:biszfenol A mólarányokat állítottunk be. A szintézisnél használt reakciókomponenseket és a jellemző tulajdonságok adatait az I. táblázat tünteti fel.

B1 összehasonlító példa
Különböző MAO-tartalmú, nem térhálósított hordozóanyagok szintézise, valamint jellemzése

5,42 g 400 °C-on 4 órán át szárított Aluminiumoxid C-t (0,99 mmol OH/g Al_2O_3) 100 ml toluolban szuszpendáltunk. Ezután Al(MAO):OH(Al_2O_3)=10 arányban 11,06 (53,66 mmol Al) 30%-os toluolos metil-aluminoxán-oldatot adtunk hozzá, és szobahőmérsékleten 30 percig kevertük. Ezután az oldószert vákuumban ledesztilláltuk. Térhálósítási lépést nem végeztünk. A kapott finomszemcsés szilárd anyagot még egyszer szuszpendáltuk 60 ml n-pentánban, 5 percig mostuk és vákuumban megszárítottuk. A kapott jól szóródó szilárd anyagot behatóan jellemeztük.

Toluollal extrahálható MAO-tartalom (3 órás extrakció után):

– szobahőmérsékleten	42 mol%,
– 70 °C-on	45 mol%,
szemcseméret:	0,5–0,8 μm,
BET-felület:	114 m^2/g.

B2–B4 összehasonlító példa

A B2–B4 példákban a szintézist a B1 példában leírtak szerint végeztük, de változtattuk a hordozó oxidon a

MAO-tartalmat, a biszfenol A-val történő térhálósítást a B1 példával analóg módon elhagytuk. A szintézis-paramétereket és a jellemzési eredményeket az I. táblázat tünteti fel.

I. táblázat
A hordozók jellemző adatai

a példa száma	szintézis-paraméterek		extrakció	
	Al(MAO):OH(Al_2O_3), [mól/mól]	térhálósítás Al(MAO):biszfenol, [mól/mól]	MAO-ban oldódó rész* (mól%)	
			szobahőmérséklet	70 °C
A1	10	7,8	0,03	0,07
A2	1,6	7,8	0,03	0,04
A3	5	7,8	0,02	0,05
A4	10	12	–	0,06
A5	10	22	–	0,08
A6	20	7,8	0,04	0,05
A7	20	12	–	0,06
A8	20	22	–	0,15
A9	20	25	–	1
A10	20	30	–	1,4
összehasonlító példa száma				
B1	10	nem térhálósított	42	45
B2	1,6	nem térhálósított	1,1	1,5
B3	5	nem térhálósított	–	39
B4	20	nem térhálósított	–	60

* a felhasznált Al(MAO) mólokhoz számítva

IV. összehasonlító példa

a) A katalizátorhordozó előállítása a J. Polym. Sci. szerint

A J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem., *31*, 2959–2967 (1993) szerint 0,7 g (5,9 mmol) 1,6-hexándiolt 30 ml tetrahidrofuránban oldunk, és lassan hozzáadjuk a 12,12 g MAO (metil-aluminoxán, 30%-os, a Witco cég gyártmánya, 59,3 mmol Al) 40 ml toluollal készített oldatát (mólarány Al:OH=5). Fehér, gélszerű részecskék képződnek. 1 órás keverési időtartam után a reakcióelegyhez 50 ml hexánt csepegtetünk, a szuszpenziót szűrjük, és 50 ml pentánnal kétszer mossuk. A maradékot vákuumban szárítjuk.

b) A hordozós katalizátor előállítása J. Polym. Sci. szerinti katalizátorhordozó alapján

A IV/a szerint előállított szilárd anyagot az 1. példában leírtakkal analóg módon 50 ml toluolban szuszpendáljuk, majd 21 mg etilén-bisz(indenil)-cirkóniumdiklorid és 2,08 g MAO (30%-os, a Witco cég gyártmánya, mólarány Al:Zr=200) toluolos keverékével elegyítjük. Az aktív cirkonocén/MAO-komplexet 15 percig állni hagyjuk. 30 perces keverési időtartam után a toluolt szobahőmérsékleten ledesztilláljuk, ezután 40-40 ml vízmentes n-pentánnal kétszer mossuk, és vákuumban szárítjuk. Sárga, durva szemcsés szilárd anyag marad vissza.

c) Polimerizáció a J. Polym. Sci. szerinti katalizátorhordozó bázisú hordozós katalizátorral, járulékos MAO alkalmazásával

A 2. példával analóg módon eljárva, egy 5 literes reaktort, iners gázzal végzett átöblítés után, 0,96 g 30%-os MAO-oldattal (Al[MAO]:Zr[MC]=2000) és 500 g folyékony propilénnel töltünk meg, és a keveréket 350 fordulat/perc sebességgel 5 percig keverjük. A b) alatt előállított hordozós katalizátor 0,98 g mennyiségét 1000 g propilénnel a reaktorba öblítjük, a reakciókeveréket 70 °C-os polimerizálási hőmérsékletre melegítjük, és a hőmérsékletet 90 perces polimerizálási időtartam alatt állandó értéken tartjuk. A polimerizáció végén a propilén feleslegét lehajtjuk. 15 g polipropilént (PP) kapunk, amely 15 g PP/g katalizátor-aktivitásnak felel meg. A polimerszemcsék szabálytalan szerkezetű agglomerátumokból állnak, a finomszemcsék hányada 10%, a reaktor falán vastag lerakódások mutatkoztak (M_w=25 000; eloszlási tartomány=2,6; T_m=132 °C).

d) Polimerizáció a J. Polym. Sci. szerinti katalizátorhordozón alapuló hordozós katalizátorral

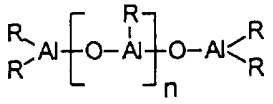
A polimerizációt a 4. példával analóg módon hajtottuk végre, mimellett a b) szerinti hordozós katalizátor 0,96 g-ját minden további MAO hozzáadása nélkül alkalmaztuk. A polimerizáció után 1,8 g szemcsés port kapunk (2g PP/katalizátor).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

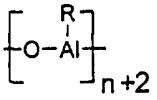
1. Eljárás katalizátorhordozó előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) hidrofil, makropórusos, diszperz alumínium-oxidot, szilícium-dioxidot, titán-oxidot vagy cirkónium-oxidot vagy ezen oxidok keverékét, illetve ilyen keverék-oxidokat 110 °C és 800 °C közötti hőmérsékleten szárítunk,

b) egy (I) és/vagy (II) általános képletű aluminoxánnal



(I)



(II)

– ahol a képletekben R jelentése azonos vagy eltérő és 1–6 szénatomos alkilcsoportot képvisel és n értéke 1-től 50-ig terjedő egész szám –, és ezt követően

c) 4–15 szénatomos, az alifás vagy aromás diolok, aldehidek, dikarbonsavak, primer és szekunder diaminok, diepoxivegyületek, valamint a trietanol-amin, glicerin vagy tetraetil-pentamin csoportjába tartozó többfunkciós szerves térhálósító szerrel, a ketoalkoholok és a β-diketonok kivételével, reagáltatunk,

mimellett az aluminoxán mólaránya (Al-ként számítva) az oxidok felületi hidroxilcsoportjaihoz 1-től 50-ig és az aluminoxán mólaránya (Al-ként számítva) a térhálósító szerhez 1-től 100-ig terjed.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben kétfunkciós térhálósító szert használunk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben diolt, diamint vagy diepoxivegyületet vagy ilyen vegyületek keverékét használjuk.

4. Hidrofil, makroporózus, diszperz alumínium-oxid, szilícium-oxid, titán-oxid vagy cirkónium-oxid vagy ezek keveréke vagy ilyen keverék-oxidok és (I) és/vagy (II) általános képletű – ahol R jelentése, illetve n értéke az 1. igénypontban megadottakkal azonos – aluminoxán alapú katalizátorhordozó, *azzal jellemezve*, hogy 4–15 szénatomos, az alifás vagy aromás diolok, aldehidek, dikarbonsavak, primer és szekunder diaminok, diepoxivegyületek, valamint a trietanolamin, glicerin vagy tetraetil-pentamin csoportjába tartozó többfunkciós szerves térhálósító szerrel, a ketoalkoholok és a β-diketonok kivételével, térhálósított, mimellett az aluminoxán mólaránya (Al-ként számítva) az oxidok felületi hidroxilcsoportjaihoz 1-től 50-ig és az aluminoxán mólaránya (Al-ként számítva) a térhálósító szerhez 1-től 100-ig terjed.

5. A 4. igénypont szerinti katalizátorhordozó, *azzal jellemezve*, hogy a toluolban oldható aluminoxán-hányada a felhasznált aluminoxán Al móljára számítva 0,01–1,4 mol%, különösen előnyösen 0,04–0,08 mol%.

6. Hordozós metallocén katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorhordozónak a periódusos rendszer IVb, Vb vagy VIb fémei áthidalt vagy hidat nem tartalmazó, nem szubsztituált vagy szubsztituált, aszimmetrikus vagy szimmetrikus ciklopenta-dienil-, indenil- és fluorenil-vegyületei – ahol a molekulák 10–26 szénatomosak – csoportjába tartozó metallocéneknek az aluminoxánok vagy perfluor-tetrafenil-borátok csoportjába tartozó aktivátorokkal alkotott reakciótermékkel képezett reakciótermékét tartalmazza, mimellett a katalizátor metallocéntartalma 0,01–10 tömeg%, 10^{-4}–1 mol metallocén/mol aktivátormennyiségnél.

7. A 6. igénypont szerinti hordozós katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az aktivátor aluminoxán.

8. Eljárás poliolefinek előállítására olefinek polimerizációja vagy kopolimerizációja útján, *azzal jellemezve*, hogy polimerizációs katalizátorként valamely, a 6. vagy 7. igénypont szerinti hordozós metallocén katalizátort használunk.

9. Eljárás poliolefinek előállítására olefinek polimerizációja vagy kopolimerizációja útján, *azzal jellemezve*, hogy polimerizációs katalizátorként a 6. vagy 7. igénypont szerinti hordozós metallocén katalizátort és a polimerizációnál járulékosan AlR_3 általános képletű alumínium-alkileket – ahol R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport – alkalmazunk.

10. A 6. vagy 7. igénypont szerinti hordozós metallocén katalizátorok alkalmazása olefinek polimerizációjánál vagy kopolimerizációjánál poliolefinek előállítására.