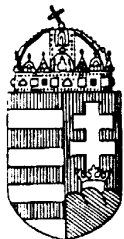


(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

202256 B

(22) Bejelentés napja: 1988. 10. 28. (21) (5636/88)

Bejelentés elsőbbsége: (33) 1987. 10. 29.
(32) US
(31) 114,040

(40) Közzététel napja: 1989. 11. 30.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1991. 02. 28.

(51)

NSZO₅
C08F 4/622
C08F 4/62
C08F 4/64
C08F 4/642
C08F 10/02
C08F 110/02
C08F 210/02
C08F 4/20

(72) Feltalálók:
SAMUELS, Sari-Beth Edison
KAROL, Frederick John
Belle Mead, New Jersey, US

(73) Szabadalmaz:
Union Carbide Corp.
New York, New York, US

(54) ELJÁRÁS SZÉLES ÉS/VAGY BIMODÁLIS MOLEKULATÖMEGELOSZLÁSÚ POLIETILÉN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlású etilén-homopolimer vagy kopolimer előállítására, amelynél a szuszpenziós vagy gázfázisú polimerizációt a következő komponensekből álló keverék katalizátor rendszeren végzik.

a) i) egy VX_3 általános képletű – a képletben X jelentése azonosan vagy különbözően klór-, bróm- vagy jódatom – vanádiumvegyület,

ii) egy $AlR_3 \cdot aX_a$ általános képletű – a képletben R jelentése azonos vagy különböző 1–6 szénatomos alkilcsoport, X jelentése a fenti, a jelentése 0, 1 vagy 2 – modifikátor és

iii) egy 4–6 szénatomos alkil- vagy cikloalkil-éter elektrodonor vegyület, amelyben a vanádium-halogenid és a modifikátor egyaránt oldódik, reakcióterméke;

b) i) egy $ZrMg_bX_c(ED)_d$ általános képletű komplex – a képletben X jelentése a fenti, ED jelentése egy előző a)iii) pont szerinti elektrodonor vegyület, amelyben a komplex prekursorjai oldódnak, b jelentése 1 és 3 közötti szám, c jelentése pozitív szám, amely egyenlő vagy kisebb mint $4+2b$, és d jelentése 4 és 10 közötti szám –, vagy

ii) egy VOX_3 általános képletű vanádium-oxi vegyület, – a képletben X jelentése a fenti – és a vanádium-halogenid és a vanádium-oxi-vegyület hordozón helyezkednek el;

A leírás terjedelme: 12 oldal, 3 ábra

HU 202256 B

c) egy tri(2–8 szénatomos alkil)-alumínium és
d) egy CX₄ általános képletű halogenid promotor
– a képletben X jelentése azonos vagy különböző
halogénatom

és az a) és b) komponenseket egymáshoz viszonyítva (0,5:1)–(2:1) közötti és a c) valamint d) komponenseket a b komponenshez viszonyítva (20:1)–(100:1) közötti mólarányban alkalmazzák.

A találmány tárgya eljárás széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlású polietilén előállítására.

Sok felhasználási területen a polietilén szívóssága, szilárdsága és különböző környezeti behatásokra végbemenő lebomlással szembeni ellenállóképessége igen fontos követelmény. Ezek a tulajdonságok általában azonban a nagy molekulatömegű polietilénekre jellemzők, a molekulatömeg növekedésével a feldolgozhatóság azonban csökken. Széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlás esetében a nagy molekulatömegű gyantákra jellemző tulajdonságok megmaradnak, a feldolgozhatóság, különösen az extrudálhatóság egyidejű javulása mellett. A bimodális molekulatömegeloszlás azt jelenti, hogy egy tradicionális multimodális molekulatömegeloszlású gyanta esetében a molekulaeloszlást reprezentáló görbének (méretkizárásos kromatográfiával meghatározva, az egyes méretekhöz tartozó koncentrációkat a log molekulatömeg függvényében ábrázolva) legalább két maximuma van, a bimodális molekulatömegeloszlásúnak kettő. E maximumok nagyságrendje nem kell hogy azonos legyen vagy nem kell teljesen elválasztottnak lenni.

A bimodális molekulatömegeloszlású polietilén gyanták előállítására három különböző elvi előállítási lehetőség van. Az egyik a reakció utáni vagy olvadáskor való keverés, amelynek hátránya, hogy tökéletes homogenizálást igényel és meglehetősen magas költséggel jár. A másik a többlépcsős reaktorok alkalmazása, amelynél kétséges a hatásosság és ugyancsak nagy a költség. A harmadik és legelőnyösebb lehetőség a széles és bimodális molekulatömegeloszlású gyanták közvetlen előállítása egyetlen katalizátor vagy katalizátorkeverék alkalmazásával egyetlen reaktorba, amely eljárásnál a molekulatömeg szerinti eloszlás egyes sávjaihoz tartozó részecskéket a rendszerben egyidejűleg állítjuk elő, egymással bensőségesen elkeverve.

A fentiek alapján találmányunk célja katalitikus eljárás biztosítása széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlású polietilén előállítására egyetlen reaktor alkalmazásával.

A találmány tárgya ennek alapján eljárás széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlású etilén homopolimer vagy kopolimer előállítására, amely eljárásnál az etilént adott esetben legalább egy, 3–10 szénatomos alfa-olefin komonomerrel együtt a szükséges polimerizációs reakciókörülmények között a következő összetételű keverék katalizátorrendszer jelenlétében polimerizáljuk:

a) i) egy VX_3 általános képletű – a képletben X jelentése azonos vagy különbözően klór, bróm- vagy jód-atom – vanádiumvegyület,

ii) egy $AlR_{(3-a)}X_a$ általános képletű – a képletben R jelentése azonos vagy különböző 1–6 szénatomos alkilcsoport, X jelentése a fenti, a jelentése 0, 1 vagy 2 – modifikátor és

iii) egy elektrondonor vegyület, ami egy 4–6 szénatomos alkil- vagy cikloalkil-éter reakcióterméke;

b) i) egy $ZrMg_bX_c(ED)_d$ általános képletű komplex – a képletben X jelentése a fenti, ED jelentése azonos az a) iii) pontnál említett vegyülettel, elektrondonor, amelyben a komplex prekursorjai oldódnak, b) jelentése 1 és 3 közötti szám, c) jelentése pozitív szám,

amely egyenlő vagy kisebb mint $4+2b$, és d) jelentése 4 és 10 közötti szám –,

ii) egy VOX_3 , általános képletű vanádium-oxi-vegyület, – a képletekben X jelentése a fenti és a vanádium-halogenid és a vanádium-oxi-vegyület hordozón helyezkednek el;

c) egy tri(2–8 szénatomos alkil)-alumínium katalizátor; és

d) egy $CX_{(4)}$ általános képletű halogenid promotor – a képletben X jelentése azonos vagy különböző halogénatom.

Az 1. ábra szerinti görbe a 2. példa szerinti gyanta bimodális molekulatömegeloszlását mutatja be, a DMWD jelentése differenciális molekulatömegeloszlás. A 2. és 3. ábrákon az egyetlen katalizátorból és keverék-katalizátorokból álló katalizátorrendszerrel kapott DMWD értékeket mutatjuk be (lásd 3. és 4. összehasonlító példák).

A találmány szerinti eljárás előnye, hogy a molekulatömegeloszlás alakját szabályozni lehet. Az eljárásnál alkalmazott keverék katalizátor rendszer két vagy több komponensű rendszer, amely komponensek mindegyikének más a hidrogénnel szembeni viselkedése (hidrogén-válasza). Amennyiben ez a hidrogén-válasz-különbség két komponens között igen nagy a kapott polimer molekulatömegeloszlása bimodális. Amennyiben a két komponens között a hidrogén-válasz különbség nagy, de nem elegendő ahhoz, hogy bimodális molekulatömegeloszlású polimer képződjék, nagyobb koncentrációban képződik 500 000-en felüli molekulatömegű polimer, mint egy azonos olvadási indexű, széles molekulatömegeloszlású termékben.

Az a) pont szerinti vanádium-halogenidből, modifikátorból és elektrondonorból kapott reakciótermék, valamint az előállítási eljárás a 4 508 842 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásból ismert. A b) ii) pontban említett vanádium-oxi-vegyületek – amelyek képletében X jelentése a fenti előnyösen klór-atom – a következő irodalmi helyen vannak ismertetve: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3. kiadás, John Wiley & Sons, New York, 23. kötet, 692–693 oldal.

A b) i) pont szerinti cirkonium-komplex és előállítási eljárása a 4 124 532 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban van ismertetve. A $ZrMg_bX_c(ED)_d$ általános képletű komplexek prekursorjaként előnyös cirkonium-vegyület a cirkonium-tetrahalogenid és cirkonium-triklorid, előnyös magnézium vegyületek az MgX_2 általános képletű vegyületek, így például az $MgCl_2$, $MgBr_2$ vagy MgJ_2 , legelőnyösebb a vízmentes $MgCl_2$.

A találmány szerinti eljárásnál alkalmazott keverék-katalizátor rendszerben az elektrondonor vegyület előnyösen egy szerves vegyület, amely 0 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten folyékony, a vegyület előnyösen egy Lewis bázis. A megfelelő cirkonium-, magnézium- és vanádium-vegyületek a Lewis bázisokban oldhatók.

Elektrondonor vegyületként 4–6 szénatomos alkil- és cikloalkil-étereket, alkalmazunk. A legelőnyösebb elektrondonor vegyület a tetrahidrofuran.

A vanádium vegyületek közül előnyösek a vanádium-trihalogenidek, így például a kloridok, bromidok, jodidok vagy ezek keveréke, például $VC l_3$, VBr_3 és VJ_3 . A vanádium-oxi-halogenidek közül előnyös a $VOC l_3$.

Az $AlR_{(3-a)}X_a$ általános képletű modifikátorok közül előnyösek az 1–6 szénatomos alkil-alumínium-mono- és dikloridok, különösen előnyös a dietil-alumínium-klorid. A modifikátort általában 0,1–10 mól, előnyösen 0,2–2,5 mól mennyiségben alkalmazzuk 1 mól elektrondonorra számolva. A modifikátort általában a titán és/vagy vanádium-komplex részének tekintjük.

A c) pont szerinti kokatalizátort az R_3Al általános képlettel írhatjuk le, amely képletben R jelentése azonos vagy különböző 2–8 szénatomos alkilcsoport; amely csoport lehet például a következő: etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, terc-butil-, pentil-, neopentil-, hexil-, 2-metil-pentil-, heptil-, oktil-, izooktil-, 2-etil-hexil-, 5,5-dimetil-hexil-csoport.

A szénhidrogén-alumínium-vegyületek néhány példája a következő: triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium, diizobutil-hexil-alumínium, izobutil-dihexil-alumínium, trietil-alumínium, tripropil-alumínium, triizopropil-alumínium, tri-n-butil-alumínium, trioktil-alumínium. Ezek közül előnyös a trietil-alumínium, triizobutil-alumínium és a trihexil-alumínium.

Szénhidrogén-halogenid promotorként $CX_{(4)}$ általános képletű vegyületeket alkalmazzunk, előnyösen például $CFCl_3$ képletű vegyületet.

Kívánt esetben a keverék katalizátor rendszerben a különböző komponenseknél megadott anyagok keverékét is alkalmazhatjuk.

A fentiek szerinti vanádium-komplexeket vagy vegyületeket hordozós kivitelben alkalmazzuk. Hordozóként általában szilícium-oxidot használunk, de például a következő anyagok is alkalmazhatók: alumínium-foszfát, alumínium-oxid, szilícium-alumínium-oxid keverék, szerves alumínium vegyülettel, így például trietil-alumíniummal vagy dietil-cinkkel módosított szilícium-dioxid. A hordozó általában szilárd, porózus anyag, amely a reakciókörülményekkel szemben inert. A szemcseméret általában 10–250 μm , előnyösen 30–100 μm , a fajlagos felület legalább 3 m^2/g , előnyösen legalább 50 m^2/g , a pórusméret legalább 80 Å, előnyösen legalább 100 Å. A hordozó mennyisége általában olyan, hogy a koncentráció 0,05–0,5 mmól vanádium/g hordozó, előnyösen 0,2–0,5 mmól vanádium/g hordozó legyen. A hordozó impregnálását általában úgy végezzük, hogy például a szilícium-dioxid gélit elkeverjük a komplexel az elektrondonor oldószerben, majd az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk. A vanádium-halogenidet és a vanádium-oxi-vegyületet közös hordozóra is felvihetjük. A cirkónium-bázisú katalizátor általában nem hordozós kivitelű, de kívánt esetben azt is alkalmazhatjuk hordozón.

A katalizátor prekursorokat külön-külön vagy száraz porkeverék formájában egyaránt adagolhatjuk a polimerizációs reaktorba. A porkeveréket a katalizátor prekursor komponenseinek inert atmoszférán történő elkeverésével készítjük.

A modifikálót, a kokatalizátort és a promotort a komplexekhez a polimerizációs reakció előtt vagy alatt is adagolhatjuk. A modifikálót, azaz az a) komponenst a vanádium komplexhez a komplexnek a keverék katalizátor rendszerbe való adagolása előtt adagoljuk. A kokatalizátort és a promotort előnyösen külön-külön szárazon vagy inert oldószeres így például izopentános oldatukban adagoljuk a polimerizációs reaktorba az etilén adagolásának megkezdésekor.

Az etilén polimerizációt ismert módon szuszpenziós vagy gázfázisú polimerizációval, így például a 4 508 842 és 4 124 532 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban leírt módon végezzük. A kapott etilén kopolimer sűrűsége széles határok között változik, az adagolt alfa-olefin komonomer mennyiségétől és minőségétől függően. Minél nagyobb az alfa-olefin komonomer mennyisége mól %-ban, annál kisebb a sűrűség. Alfa-olefinként általában 3–10 szénatomos olefineket, előnyösen például 1-butént, 1-hexént, 4-metil-1-pentént vagy 1-oktént alkalmazzunk. Ezek mennyisége általában 0,001–0,5 mól egy mól etilénre számolva.

Egynél több, sorbakapcsolt reaktor alkalmazása fokozza a bimodális molekulatömegeloszlást.

A láncátvivőszert, így például hidrogén vagy dietil-cink alkalmazása a polimerlánc lezárását segíti elő. A hidrogén/etilén arány általában 0,001–2,0 mól hidrogén egy mól etilénre számolva.

A találmány szerinti eljárás, amelynél egy reaktort vagy sorbakapcsolt reaktorokat és az említett keverék katalizátor rendszert alkalmazzuk, lehetővé teszi a molekulaeloszlás megfelelő illesztését a kívánt felhasználáshoz. A különböző molekulatömegű részecskék a terméken belül egyenletesen és megfelelően vannak eloszlva és így feleslegessé válik a reakció utáni költséges homogenizálás. Az egyes, különböző molekulatömegű részecske-részek egyenletes eloszlása, homogenitása, biztosítja a termék optimális tulajdonságait, így például nem képződik gél. A katalizátor egyszerűen, ismert módszerek szerint készíthető, aktivitása, valamint a hidrogénnel és az adott esetben alkalmazott komonomerekkel szembeni reakcióképessége (hidrogén- ill. komonomer-válasz) kiváló. Az eredmények úgy érhetők el, hogy a katalizátor különböző aktivitású és különböző láncátvivő és komonomer-válaszú részekből áll.

A találmány szerinti eljárást a következők nem korlátozó példákkal közelebbről illusztráljuk.

1–4. példa

i) A példában alkalmazott cirkónium komplexet a 4 124 532 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban közöltek szerint állítjuk elő. 200 ml-es keverővel ellátott lombikba bemérünk 2,7 g (28 mmól) vízmentes $MgCl_2$ -ot és 125 ml tetrahidrofuránt, hozzáadunk 3,25 g (14 mmól) $ZrCl_4$ -ot keverés közben 30 perc alatt. Az adagolás ideje alatt a keveréket 60 °C hőmérsékleten melegítjük, miközben az anyag teljesen feloldódik, majd fehér csapadék válik ki. A kapott katalizátorban a Mg:Zr arány 2:1, a Zr:Cl arány 1:8 és a tetrahidrofurán:Zr molarány nagyobb vagy egyenlő mint 1:1.

ii) Az alkalmazott vanádium trihalogenidet a 4 508 842 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint állítjuk elő. Egy lombikba bemérünk 4 liter tetrahidrofuránt, hozzáadunk 34 g (0,126 mól) VCl_3 -ot, 5 órán át 65 °C hőmérsékleten keverjük nitrogén atmoszférában a teljes oldódásig. A kapott oldathoz ezután 800 g szilícium-dioxidot (600 °C-on végzett dehidratálás után) adagolunk és a keverést további 4 órán át végezzük a fenti hőmérsékleten. A lombik tartalmát ezután az iszapos állapot eléréséig szárítjuk 70 °C hőmérsékleten, majd a hőmérsékletet 45 °C-ra csökkentjük, nitrogénnel át-

öblítjük addig, amíg a kapott prekursor tetrahidrofurán tartalma 4–10% lesz. A kapott vanádiumkomplex szabadon-folyó szilárd anyag, amely 0,3 mmól vanádiumot tartalmaz 1 g hordozós vanádium komplexre számolva. A tetrahidrofurán molaránya VCl_3 -hoz viszonyítva 3:1. A kapott szilárd anyagot a lombikból eltávolítva nitrogén atmoszférában tároljuk.

iii) Egy lombikba 4 liter vízmentes izopentán és 500 g ii) pont szerint nyert vanádium-komplexet adagolunk, majd keverés közben hozzáadunk dietil-alumínium-klorid (DEAC) vízmentes hexánnal készült 25 tömeg %-os oldatát. A DEAC mint ismeretes modifikáló vegyület és olyan mennyiségben kerül alkalmazásra, hogy a végső, száraz katalizátorban az alumínium mennyisége körülbelül 3 t % legyen. A kapott keveréket 45 °C hőmérsékleten nitrogén atmoszférában addig melegítjük amíg szabadon-folyó szilárd poranyagot nyerünk. Ez az anyag 0,27 mmól V-ot tartalmaz grammonként és a DEAC V-hoz viszonyított aránya 4,5:1. A vanádium prekursor a lombikból való eltávolítás után nitrogén atmoszférában tároljuk.

Az etilén polimerizációt mechanikus keverővel ellátott 1 literes autoklávban végezzük, amely fűthető köpennyel is fel van szerelve. Az autoklávban az etilént folyamatosan adagolhatjuk állandó nyomáson. A hőmérséklet ellenőrzését hőelemmel végezzük a reaktor belsejében és a külső köpenyen egyaránt. Az etilén-adagolást az adagolócsőbe szerelt elektronikus áramlásmérővel ellenőrizzük. A polimerizációt szigorúan oxigén és víz kizárásával végezzük.

A reakciót oxigén-mentesített száraz hexános szuszpenzióban végezzük az autoklávban 600 ml hexánt és 20 ml 1-hexént mérve.

50 °C hőmérsékleten a hexánra számolva 25 t %-os hexános tri(izobutil)-alumínium-oldatot adagolunk injekciós tű segítségével olyan mennyiségben, hogy az Al : átmeneti fém mól arány 40:1 legyen. Az alkil-alumínium kokatalizátorként hat a cirkonium- valamint vanádium-bázisú katalizátor esetében egyaránt és először adagolva a reaktorba, képes a szennyeződések megkötni. A katalizátor adagolását a reaktorba óvatosan, levegő kizárásával kell végezni. Általában 0,05 mmól összkatalizátort adagolunk a reaktorba.

Ezután adagoljuk a promotort, így például CFCI_3 -ot, 1 mólos hexános oldat formájában injekciós tű segítségével, ügyelve a levegő teljes kizárására. A promotor : átmeneti fém aránya 40:1.

5 A reaktort az utolsó komponens beadagolását követően azonnal lezárjuk, 60 °C-ra melegítjük, hidrogénnel átöblítjük és a nyomást hidrogénnel beállítjuk. A hidrogén molekula tömeg-szabályozóként hat. A hőmérsékletet 75 °C-ra emeljük és a nyomás értékét etilénnel körülbelül 11×10^5 Pa értékre beállítjuk. Az etilén-adagolást az áramlásmérővel, a külső és belső hőmérsékletet hőelemekkel ellenőrizzük a polimerizáció teljes ideje alatt. A külső hőmérséklet értéke 85 °C.

15 A polimerizációt 60 percig végezzük, ekkor az etilén adagolását leállítjuk, a reaktort normál nyomás alá helyezzük és hideg vizes hűtéssel a külső hőmérsékletet környezeti hőmérsékletre csökkentjük, amilyen gyorsan csak lehet. A hexános polimer szuszpenziót a reaktorból eltávolítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, a kapott polimer 80 °C-on vákuumban megszáritjuk és mérjük a kitermelés meghatározása érdekében.

25 Az 1. és 2. példában az i) és iii) pont szerinti katalizátorokat külön-külön illetve egyszerre adagoltuk.

Az 1. táblázatban az egyes jelölések jelentése a következő:

- 1) H_2 (Pa) = hidrogén parciális nyomása
- 30 2) A katalizátor aktivitását g polietilén/mmól átmeneti fém (óra) $6,89 \times 10^5$ Pa etilén értékben határoztuk meg.
- 3) MI = olvadék index, meghatározása ASTM D-1238/E szerint, 190 °C hőmérsékleten, dg/perc értékben kifejezve.
- 35 4) MFR = olvadék arány, a folyási index aránya az olvadék indexhez viszonyítva. Meghatározás ASTM D-1238/F szerint, a minta mennyisége 10x-e az olvadék indexnél használt mintáénak.
- 40 5) MW = tömeg szerinti átlagos molekulatömeg
- 6) Mn = szám szerinti átlagos molekulatömeg
- 7) Mw/Mn = polidiszperzitás, a molekulatömeg eloszlás szélességének mértéke

1. táblázat

Példa	Katalizátor	H_2 Pa	Aktivitás	MI (dg/perc)	MFR	Mw/Mn
1	(i)+(iii)	20	580	4,3	61	21 (bimodális)
2	(i)+(iii)	5	620	foly.ind. nincs	–	15,2 (bimodális)
3	(i)	5	550	foly.ind. nincs	–	9,5
4	(iii)	5	1560	1,7	58	10,6

5–19. példa

A példákban alkalmazott kifejezések és rövidítések értelmezése:

1) Aktivitás = g polietilén/mmól átmeneti fém/óra/ $6,89 \times 10^5$ Pa etilén

2) TEAL = trietil-alumínium

3) TIBA = triizobutil-alumínium

4) DEAC = dietil-alumínium-klorid

5) THF = tetrahidrofurán

6) MI = olvadék index (dg/perc, ASTM D-1238/E, 190 °C)

7) FI = folyási index (ASTM-D-1238/F, 10x-nagyobb mennyiségű mintán mérve mint az MI.

8) MFR = olvadék-folyási arány (FI/MI)

- 9) M_w = tömeg szerinti átlagos molekulatömeg
 10) M_n = szám szerinti átlagos molekulatömeg
 11) Polidiszperzitás: a molekulatömeg eloszlás szélességének mértéke, (M_w/M_n)

12) CHMWS = 500 000 daltonnál nagyobb molekulatömegű rész koncentrációja.

A fenti példákban a következő katalizátor prekursorokat alkalmaztuk:

iii) A $VCl_3/3THF$ komplexet szilícium-dioxid hordozón impregnáljuk, majd DEAC-val modifikáljuk. A DEAC/V molarány ennél a katalizátornál, valamint a továbbiaknál is ahol DEAC jelen van 4,5:1. A katalizátor a $VCl_3/3THF$ és DEAC reakciójánál képződött komplex. Előállításánál az 1–4. példák ii) és iii) pontjai szerint járunk el.

iv) VOC_3 -ot szilícium-dioxid hordozón impregnálunk. A VOC_3/SiO_2 komponenst a következőképpen állítjuk elő: egy lombikba bemelegítünk 20 ml vízmentes hexánt, hozzáadunk 120 mg VOC_3 -ot (0,66 mmól), 1 órán át 25 °C hőmérsékleten keverjük, majd hozzáadagolunk 600 °C-on dehidratált 3 g szilícium-dioxidot, elkeverjük, majd a szuszpenziót 50 °C hőmérsékleten szárítjuk. A kapott poranyag 0,2 mmól V-ot tartalmaz 1 g hordozón.

v) A fentiek szerinti szilícium-dioxid hordozót VOC_3 és DEAC-val módosított $VCl_3/3THF$ vegyületekkel impregnálunk. A kapott katalizátor a VOC_3 , $VCl_3/3THF$ és DEAC reakciója során kapott komplex vegyület. Az előállítást az előző i) és ii) pontok szerint végezzük.

A fentiek szerint nyert katalizátorokat vízmentes körülmények között tartjuk.

Az etilén polimerizációs reakciót a szokásos 1 literes szuszpenziós laboratóriumi reaktorban végezzük, standard körülmények között, azaz 0,6 liter hexánban 11×10^5 Pa nyomáson. A katalizátort vagy előre elkevert formában adagoljuk a reaktorba, vagy a komponenseket külön-külön. Miután a katalizátort beadagoltuk, a reaktorba adagoljuk a TIBA és TEAL kokatalizátorokat, a $CFCl_3$ promotort, hexános oldat formájában, majd hidrogént vezetünk a reaktorba 60 °C-on és a polimerizációt 85 °C hőmérsékleten 1 órán át végezzük. A polimerizációnál 0,03 mmól V-ot, alkalmaztunk, a TEAL és V molaránya 40:1, a $CFCl_3$ és V molaránya 40:1.

A kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaljuk össze.

2. táblázat

Példa	Katalizátor 1	Katalizátor 2	Pa	Aktivitás	MI (dg/perc)	MFR	Polidiszper- zitás (M_w/M_n)	CHMWS
5	(iv)	(iii)	$6,89 \times 10^3$	1720	0,07	76	20	20
6	(v)	–	$34,5 \times 10^3$	885	0,3	82	17	12
7	(iv)	(iii)	137×10^3	730	0,7	83	18	12
8	(iv)	–	137×10^3	1050	0,3	101	19	8
9	–	(iii)	$6,89 \times 10^3$	1400	0,7	61	12	6
10	–	(iii)	137×10^3	1060	49	37	11	2
D-15,536								

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás széles és/vagy bimodális molekulatömegeloszlású etilén homopolimer vagy kopolimer előállítására etilén és adott esetben legalább egy 3–10 szénatomos alfa-olefin szuszpenzióban vagy gázfázisban, katalizátor jelenlétében végzett polimerizálással, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként a következő komponensekből álló keverék katalizátor-rendszert alkalmazunk:

a) i) egy VX_3 általános képletű – a képletben X jelentése azonosan vagy különbözően klór-, bróm- vagy jódatom – vanádiumvegyület,

ii) egy $AlR_3 \cdot aX_a$ általános képletű – a képletben R jelentése azonos vagy különböző 1–6 szénatomos alkilcsoport, X jelentése a fenti, a jelentése 0, 1 vagy 2 – modifikátor és

iii) egy 4–6 szénatomos alkil- vagy cikloalkil-éter elektrodonor vegyület, amelyben a vanádium-halogenid és a modifikátor egyaránt oldódik, reakcióterméke;

b) i) egy $ZrMg_nX_c(ED)_d$ általános képletű komplex – a képletben X jelentése a fenti, ED jelentése egy előző a)iii) pont szerinti elektrodonor vegyület, amely-

ben a komplex prekursorjai oldódnak, b jelentése 1 és 3 közötti szám, c jelentése pozitív szám, amely egyenlő vagy kisebb mint 4+2b, és d jelentése 4 és 10 közötti szám –, vagy

ii) egy VOX_3 általános képletű vanádium-oxi vegyület, – a képletben X jelentése a fenti – és a vanádium-halogenid és a vanádium-oxi-vegyület hordozón helyezkednek el;

c) egy tri(2–8 szénatomos alkil)-alumínium és d) egy CX_4 általános képletű halogenid promotor – a képletben X jelentése azonos vagy különböző halogénatom,

és az a) és b) komponenseket egymáshoz viszonyítva (0,5:1)–(2:1) közötti és a c) és d) komponenseket a b) komponenshez viszonyítva (20:1)–(100:1) közötti molarányban alkalmazzák.

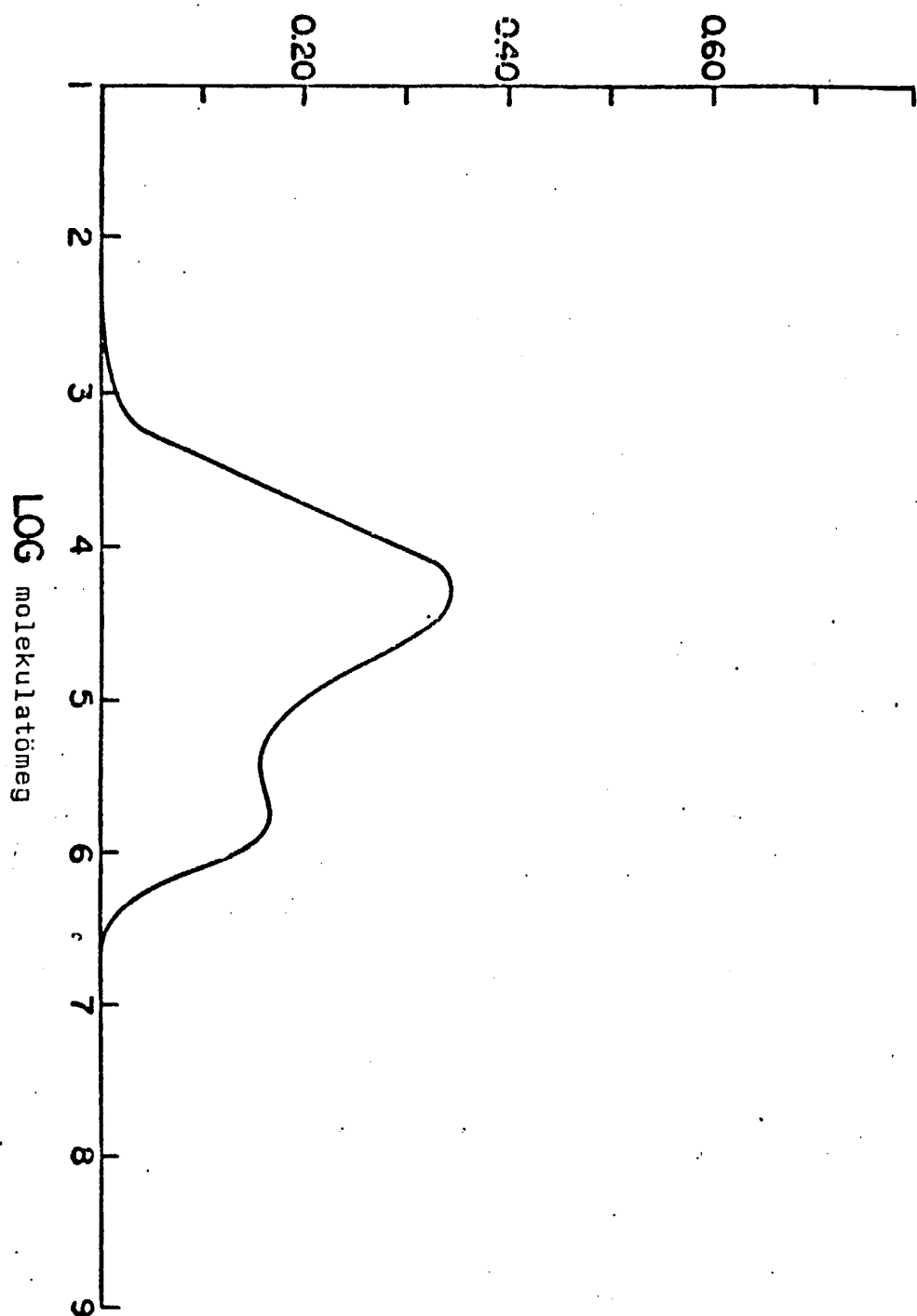
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy b) komponensként bi) pont szerinti komplexet alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy b) komponensként bii) pont szerint vanádium-oxi-vegyületet alkalmazunk.

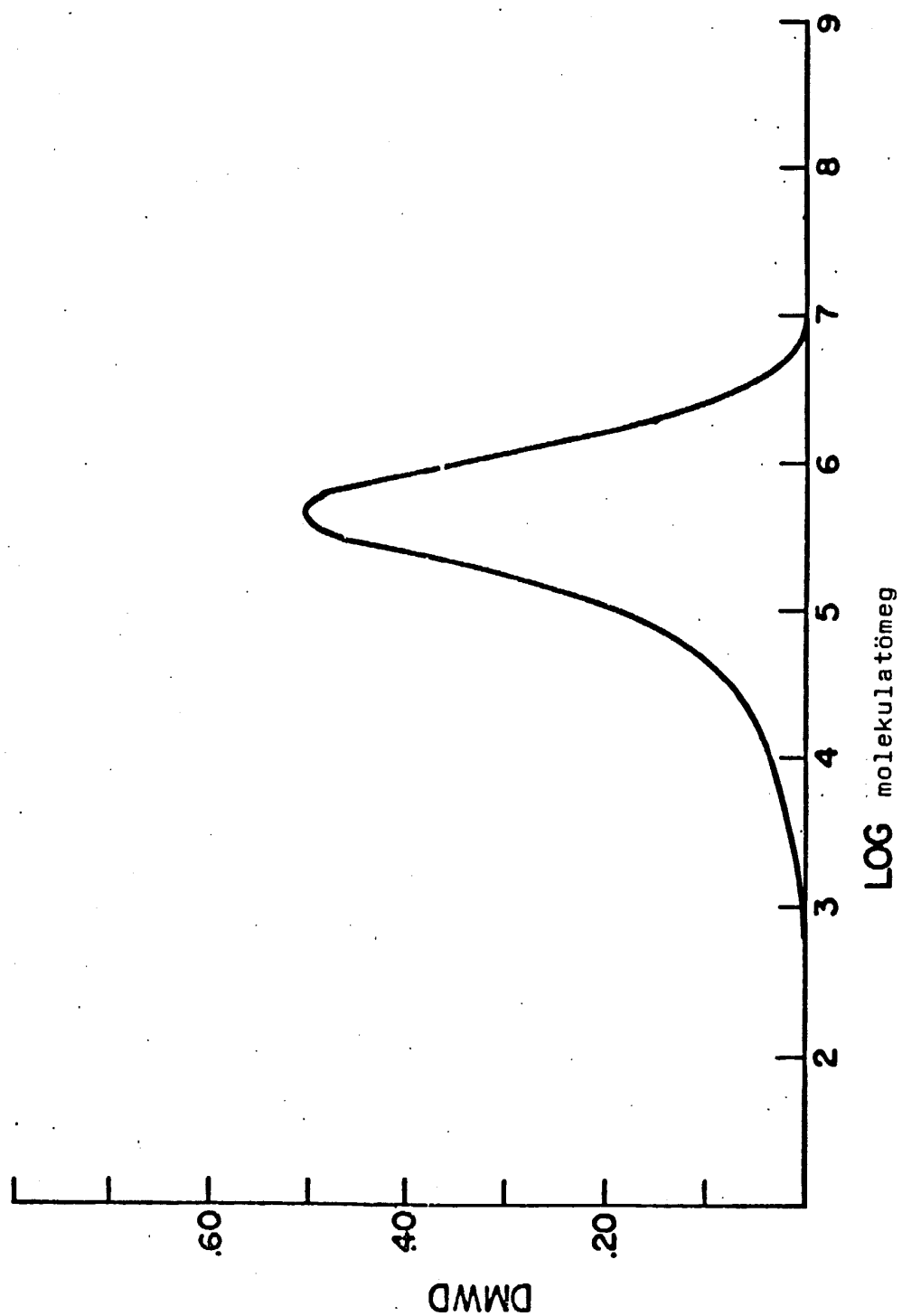
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a) komponensként szilícium-dioxid hordozón impregnálva vanádium-triklorid, dietil-alumínium-klorid és tetrahidrofurán reakciótermékét alkalmazzuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bi) komponensként ZrMg_2Cl_8 (tetrahidrofurán)₆ komplexet alkalmazunk.

5 6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bii) komponensként VOCl_3 -at alkalmazunk.



1. ábra



2. ábra

