

882/91

12300

53.790/BE

57240--

K I V O N A T

Eljárás

átmenetifém-katalizátor-komponens ^{előállításhoz} Ziegler-féle katalizátorrendszerhez és ^{a katalizátor rendszer} felhasználása etilen hemo- és kopolimerizálásában
BASF Aktiengesellschaft, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1991. 03. 18.

Elsőbbsége: 1990. 03. 19. (P 40 08 734,4),

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A találmány tárgya ^{Eljárás} átmenetifém-katalizátor-komponens Ziegler-féle katalizátorrendszerhez, amely során

- 1) szervetlen oxidos hordozóanyagot oldószerben,
- 1.1) valamely ~~$TiY_3.nZ-OH$ általános képletű - ahol~~
Y jelentése klór- vagy brómatom,
n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb szénatommal rendelkező, telített alifás, aromás vagy ~~arilalifás szénhidrogéncsoport~~
vanádium-trihalogenid-alkohol komplexszel,
- 1.2) valamely titánhalogenid vagy titánhalogenid-aluminium-trihalogenid komplexszel - ahol a halogénatom klór- és/vagy brómatom lehet -
vagy valamely ~~$TiY_3.nZ-OH$ általános képletű - ahol~~
Y jelentése klór- vagy brómatom,
n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb szénatommal rendelkező telített alifás, aromás vagy ~~arilalifás szénhidrogéncsoport~~

titán-trihalogenid-komplexszel vagy ezek keverékével,

- 1,3) ~~valamely $\text{BX}_n\text{Y}_m\text{R}_p$ vagy $\text{SiX}_n\text{Y}_m\text{R}_q$ általános képletű - ahol~~

~~X jelentése OR-csoport,~~

~~Y jelentése klór-, bróm- vagy hidrogénatom és~~

~~R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,~~

~~azzal a kikötéssel, hogy n-nek 0-nál nagyobbak,~~

~~$n+m+p$ -nek 3-nak vagy $n+m+q$ -nak 4-nek kell lennie -~~

~~vagyülettel~~ összekeverik,

- 2) az oldószer-telpárolagtatás útján eltávolítják,

- 3) a 2) lépésben nyert szilárdfázisú közbenső terméket

- 3,1) valamely AlR_mX_3 általános képletű - ahol
R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,
m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám, és
X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hidrogénatom -

szerves alumínium-katalizátor komponenssel,

- 3,2) valamely szerves karbonsavészterrel vagy szerves szilíciumvegyülettel vagy ezek szerves oldószeres keverékével

összekeverik,

- 4) kivánt esetben a szilárdfázisú közbenső termék szüréssel, mosással és szárítással

izolálják

A találmány tárgyat lépés továbbá etilén homopolimerjének és etilén 3-8 szénatomos X-olcsúval kevert kopolimerjének előállítására, amelyet 30-200°C-os hőmérsékleten 1.10⁴-2.10⁷ Pa nyomáson a fenti módon előállított komponens tartalmú Ziegler-féle katalizátor rendszer jelenlétében végzik.

Kados Zouza

882/91

10000

57240-1

53.790/BE

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

A

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

NSZ0, -

C08 F 4 / 68

C08 F 4 / 685

C08 L 23 / 06

eljárás

átmeneti fém-katalizátor-komponens ^{elállításként} Ziegler-féle katalizátor-
rendszerhez ^{a katalizátor rendszer} és felhasználása ellenében honos- és kops-
lizimerizálásában

BASF Aktiengesellschaft, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

Feltalálók:

dr. BUESCHGES Ulrich, MANNHEIM,

dr. SAIVE Roland, LUDWIGSHAFEN,

dr. FOLLMER Godofredo, NEULEININGEN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1991. 03. 18.

Elsőbbsége: 1990. 03. 19. (P 40 08 734.4),

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

- A találmány tárgya átmenetifém-katalizátor-
- komponens Ziegler-féle katalizátorrendszerhez, amely
- 1) szervesetlen oxidos hordozóanyagnak oldószerben,
- 1.1) valamely $VY_3 \cdot nZ \cdot OH$ általános képletű - ahol
- Y jelentése klór- vagy brómatom,
- n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
- Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb szénatom-
- mal rendelkező telített alifás, aromás vagy
- arilalifás szénhidrogéncsoport -
- vanádium-trihalogenid-alkohol komplexszel,
- 1.2) valamely titánhalogenid vagy titán-trihalogenid-
- aluminium-trihalogenid komplexszel - ahol a
- halogénatom klór- és/vagy brómatom lehet -
- vagy valamely $TiY_3 \cdot nZ \cdot OH$ általános képletű -
- ahol
- Y jelentése klór- vagy brómatom,
- n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
- Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb szénatom-
- mal rendelkező telített alifás, aromás vagy
- arilalifás szénhidrogéncsoport -
- titán-trihalogenid-komplexszel vagy ezek ke-
- verékével,
- 1.3) valamely $BX_n Y_m R_p$ vagy $SiX_n Y_m R_q$ általános kép-
- letű - ahol
- X jelentése OR-csoport,

- Y jelentése klór-, bróm- vagy hidrogénatom és
 R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,
 azzal a kikötéssel, hogy n-nek 0-nál nagyobbnak,
 n+m+p-nek 3-nak vagy n+m+q-nak 4-nek kell lennie -
 vegyülettel végzett összekeverése,
- 2) az oldószer elpárolgztatás útján végzett elő-
 volítása,
- 3) a 2) lépésben nyert szilárdfázisú közbenső ter-
 méknek
- 3.1) valamely AlR_mX_{3-m} általános képletű - ahol
 R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,
 m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám, és
 X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hid-
 rogénatom -
 szerves alumínium-katalizátor komponenssel,
- 3.2) valamely szerves karbonsavészterrel vagy szerves
 szilíciumvegyülettel vagy ezek szerves oldósze-
 res keverékével
 végzett összekeverése,
- 4) kivánt esetben a szilárdfázisú közbenső termék
 szűréssel, mosással és szárítással végzett izo-
 lálása
 útján nyerhető.

A találmány tárgyát képezi továbbá eljárás
 ennek a katalizátor-komponensnek Ziegler-féle katalizátor-

rendszerben történő felhasználása etilén homopolimerjeinek, valamint etilén kis mennyiségű, 3-8 szénatomos, különösen 4-6 szénatomos α -monoolefinekkel képezett kopolimerjeinek 30-200°C, előnyösen 50-100°C hőmérsékleten és 1-200 bar nyomáson történő előállítására.

Ez a fajta polimerizációs eljárás ismeretes, és azt például az EP-A 0 166 888 számú európai szabadalmi leírás írja le. Az ebben nyilvánosságra hozott (1) átmenetifém-katalizátor-komponens, amely egy vanádium- és egy titán-komponens keverékéből, valamint adott esetben egy cirkónium-tetrahalogenidből áll, lehetővé teszi célirányosan beállítható, igen széles molekulatömeg-eloszlású etilén homó- és kopolimer termékek jó kitermeléssel és szemcsetulajdonságokkal történő előállítását. Speciális feladatok, mint például nagy molekulatömegű, nagy sűrűségű termékek előállítása céljára ennek a rendszernek a kitermelése és a polimerek szemcsetulajdonságai azonban még nem megfelelőek. Ezen túlmenően javítandók még a feszültségrepedezési korrózióval szembeni ellenállás, a fóliafuvási eljárás során a tömlőstabilitás, valamint az előállított fóliák mechanikai szilárdsága is. Még továbbmenően a termékek szénhidrogénekben oldható részének mennyiségét, valamint gél tartalmát is csökkenteni kell.

Az EP-A 00 78996 számú európai szabadalmi le-

írásból olyan (1) átmenetifém-katalizátor-komponens ismeretes, amely úgy állítható elő, hogy VCl_3 -ot alkoholos oldatból SiO_2 -ra visznek fel, majd azt egy második lépésben valamely alumínium-alkil vegyülettel reagáltatják. Ez a katalizátor-komponens azonban a cél elérésére, nevezetesen jó kitermelés mellett jó szemcsetulajdonságokkal és közepesen széles molekulatömeg-eloszlással rendelkező etilén homó- és kopolimerek előállítására alkalmatlan. Ezen túlmenően a feszültségrepedezési korrózióval szembeni ellenállást, a fóliafuvási eljárás során a tömlőstabilitást, valamint a kapott fóliák mechanikai szilárdságát is javítani kell. Még továbbmenően, csökkentendő a szénhidrogénekben oldható komponensek mennyisége és a géltartalom is.

Végül a 4 508 842 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan (1) átmenetifém-katalizátor-komponenst ír le, amelyet úgy állítanak elő, hogy VCl_3 -ot elektrondonor oldószerből SiO_2 -ra visznek fel. Ez a komponens azonban szintén alkalmatlan a cél, nevezetesen jó kitermelés mellett jó szemcsetulajdonságokkal rendelkező polimerizátumok előállítására. Ezen túlmenően a feszültségrepedezési korrózióval szembeni ellenállás, a fóliafuvási eljárás során a tömlőstabilitás, valamint a fóliák mechanikai szilárdsága szintén javítandók, továbbá a szénhidrogénekben oldódó komponensek mennyisége és a géltartalom csökkentendő.

A jelen találmány feladata olyan új, átmeneti-

fém-katalizátor-komponens szolgáltatása volt, amely az ismertekkel ellentétben lehetővé teszi nagy termelékenység-
gel, célirányosan beállítható molekulatömegű és molekula-
tömeg-eloszlásu, jól feldolgozható, jó szemcsetulajdonságok-
kal és nagy feszültségrepedezési korrózióval szembeni ellen-
állással rendelkező, kis mennyiségű szénhidrogénekben oldha-
tó komponenst tartalmazó, a fóliafuvási eljárás során kü-
lönösen jó tömlőstabilitást mutató, valamint nagy mechanikai
szilárdságú fóliákat szolgáltató, rendkívül kis géltartalmu
etilén kopolimerek, különösen etilén - (nagyobb molekulatö-
megű) α -olefin kopolimerek - előállítását.

Ennek megfelelően találtuk meg a bevezetőben
definiált átmenetifém-katalizátor-komponenst. Feltaláltunk
továbbá egy eljárást etilén homopolimerek, valamint etilén
kis mennyiségű, 3-8 szénatomos α -monoolefinekkel képezett
kopolimerjei előállítására a monomerek 30-200°C közötti hő-
mérsékleten és 0,1-200 bar nyomáson végzett polimerizációjá
utján olyan katalizátorral, amely

A) egy átmenetifém-katalizátor-komponensből és

B) egy $AlR_m X_{3-m}$ általános képletű - ahol

R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogén-csoport,

m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám,

X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hid-
rogénatom -

szerves aluminium-katalizátor-komponensből, valamint

C) egy további - legalább egy szerves halogénvegyületet vagy legalább egy szervetlen vagy legalább egy szerves nitrogén-oxigén vegyületet vagy ezek keverékét tartalmazó - katalizátor-komponensből

áll, és amelyben A) komponensként a találmány szerinti átmenetifém-katalizátor-komponenst használjuk,

A katalizátor egyes komponenseivel, valamint az egyes eljárási lépcsőkkel kapcsolatosan az alábbiakat jegyezzük meg:

Az 1. lépcső szervetlen oxid hordozóanyagaként alkalmas például a szilícium-dioxid, a bór- és alumínium-szilikát, az alumínium-foszfát vagy olyan szilícium-fém kogélek, amelyekben a fém például magnézium, titán és/vagy cirkónium lehet. A hordozóanyagok általában $1-1000 \mu\text{m}$, előnyösen $1-400 \mu\text{m}$ szemcseátmérőjűek, $0,3-3 \text{ cm}^3/\text{g}$, előnyösen $1-2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatúak és $100-1000 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösen $200-400 \text{ m}^2/\text{g}$ felületűek. Különösen bevált egy olyan $\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ képletű alumínium-szilikát, amelynek képletében a jelentése 0-tól 2-ig, előnyösen 0-tól 0,5-ig terjedő szám.

Az 1.1) lépcső szerinti vanádium-trihalogenid-alkohol komplex általános képlete $\text{VY}_3 \cdot n\text{Z-OH}$ - ahol

Y jelentése klór- vagy brómatom, előnyösen klóratom,

n jelentése 1-től 6-ig terjedő, előnyösen 3-tól 4-ig terjedő szám,

Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb, előnyösen 8-nál kevesebb szénatomot tartalmazó telitetten-alifás vagy részben telitetten-alifás, részben aromás szénhidrogéncsoport, különösen 6-nál kevesebb szénatomot tartalmazó alkilcsoport.

Az alapot képező vanádium-trihalogenid lehet valamely Ziegler-féle katalizátor-rendszereknél szokásos vanádium-trihalogenid. Alkohol komponensként alkalmasak például a metanol, etanol, 2-propanol, 2-butanol és 2-metil-bután-2-ol. A komplexek vanádium-trikloridból és 2-propanolból tetrahidrofuránban, mint oldószerben a szokásos módszerekkel állíthatók elő, például D.C. Bradley, M.L. Metha, Can. J. Chem. 40. köt., 1710/3 old. (1962) szerint. A komplexek egymagukban vagy több komplex keveréke formájában használhatók fel.

Az 1,2) lépcső komponenseként valamely titán-trihalogenid alkalmas, melyben a halogénatom klór és/vagy brómatom, vagy olyan $TiY_3 \cdot nZ-OH$ általános képletű titán-trihalogenid komplex alkalmas, melynek képletében

Y jelentése klór- vagy brómatom,

n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,

Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb szénatomot tartalmazó telített alifás, aromás vagy arilalifás szénhidrogéncsoport.

A használandó titán-trihalogenid vegyület ismét csak egy, a Ziegler-féle katalizátor-rendszerekben használatos titán-trihalogenid lehet, például egy titán-tetrahalogenid hidrogénnel, aluminiummal vagy szerves alumíniumvegyülettel végzett redukciójának reakcióterméke. Különösen jól beváltak például a titán-tetraklorid hidrogénnel végzett redukciója útján nyert TiCl_3 képletű triklorid, valamint például a $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ képletű, titán-tetraklorid fém-aluminiummal végzett redukciója útján nyert trikloridok. Használható a fentiekben említett titán-halogenid-alkohol-komplex titán-trihalogenid-alumínium-trihalogenid-alkohol-komplexek is, amikre értelemszerűen ugyanaz vonatkozik, mint a vanádium-trihalogenid-alkohol-komplexre. A titán-trihalogenidek és titán-triklorid-alkohol-komplexek egymagukban vagy keverékek alakjában használhatók. Előnyösen TiCl_3 -ot, $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ -ot, $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ izopropil-OH-t, valamint $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3 \cdot 5$ izopropil-OH-t használunk.

Az 1.3) lépcső komponenseként $\text{BX}_n\text{Y}_m\text{R}_p$ vagy $\text{SiX}_n\text{Y}_m\text{R}_q$ általános képletű szilícium- vagy bórvegyületek alkalmasak, ahol X jelentése OR-csoport, Y jelentése klór-, bróm- vagy hidrogénatom és R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogén-csoport, azzal a kikötéssel, hogy n-nek 0-nál nagyobbnak és n+m+p-nek 3-nak vagy n+m+q-nak 4-nek kell lennie. Előnyösek az olyan SiX_nR_q általános képletű vegyületek, melyek képletében X jelentése OR-csoport és R jelentése

alifás vagy aromás, 1-18 szénatomot tartalmazó szénhidrogénsoport, ahol n -nek 0-nál nagyobbak és $n+q$ -nak 4-nek kell lennie. Különösen előnyösek azok az $S_iX_nR_q$ általános képletű vegyületek, melyek képletében $n > 1$, $n+q = 4$ és R jelentése 1-10 szénatomos szénhidrogénsoport.

Alkalmas ilyen vegyületek például a trimetil-, trietil-, tripropil-, tributil-, valamint trifenil-borát, valamint ezek vegyesen szubsztituált analóg vegyületei, a tetrametoxi-, tetraetoxi-, tetrapropoxi-, tetrabutoxi-, valamint tetrafenoxi-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analóg vegyületei, a metil-, etil-, propil-, butil-, valamint fenil-trimetoxi-szilán, -tri-etoxi-szilán, -tri-propoxi-szilán, -tributoxi-szilán, valamint -trifenoxi-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analóg vegyületei, a dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, valamint difenil-dimetoxi-szilán, -dietoxi-szilán, -dipropoxi-szilán, -dibutoxi-szilán, valamint -difenoxi-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analóg vegyületei, a trimetil-, trietil-, tripropil-, tributil-, valamint trifenil-metoxi-szilán, -etoxi-szilán, -propoxi-szilán, -butoxi-szilán, valamint -fenoxi-szilán.

Előnyösen triizopropil-borátot, valamint triizobutil-borátot, tetrapropoxi-, valamint tetrabutoxi-szilánt, izopropil-, valamint izobutil-trimetoxi-szilánt, valamint -tri-etoxi-szilánt, diizopropil-, valamint diizobutil-

-dimetoxi-szilánt, valamint -dietoxi-szilánt, trimetil-, valamint trietil-izopropoxi-szilánt, valamint -izobutoxi-szilánt használunk.

Az 1.1) lépcső vanádiumvegyületének 1 móljára 0,002-3 mól, előnyösen 0,01-1 mól 1.2) lépcsőbeli titánvegyületet és 0,01-4 mól, előnyösen 0,1-2 mól 1.3) lépcsőbeli szilícium- vagy bórvegyületet használunk.

Az 1) lépcsőhöz alkalmas szerves oldószerek telített alifás vagy részben telített alifás, részben aromás, 1-2 oxa-helyzetű oxigénatomot és 3-19 szénatomot tartalmazó szénhidrogének, előnyösen telített alifás vagy részben telített alifás, részben aromás, 1-oxa-oxigénatomot és 3-11 szénatomot tartalmazó oxa-szénhidrogének, különösen zárt gyűrűs, telítetten alifás oxa-szénhidrogének, amelyek 1-oxa-oxigénatomot és 4-6 szénatomot tartalmaznak. Alkalmas oldószerek például az etilén-glikol-dimetil-éter, az anizol, a tetrahidrofuran, a dioxán, valamint ezek elegyei.

A 3.1) lépcső komponenseként AlR_mX_{3-m} általános képletű szerves alumínium-katalizátor-komponenst használunk, melynek képletében

R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogénsoport, előnyösen 1-12 szénatomos alkilsoport, különösen 2-8 szénatomos alkilsoport,
m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám, előnyösen 2 vagy 3, különösen 2, és

X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hidrogénatom, előnyösen OR-csoport vagy klóratom, különösen klóratom,

Alkalmas szerves alumíniumvegyületek például a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Br}_{1,5}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$ vagy $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,5}$, izopropenil-alumínium, valamint ezek keverékei. Különösen alkalmasak a $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}$ képletű alumíniumvegyületek, valamint az izopropenil-alumínium.

Az 1.), 1.2) és 1.3) lépcsők komponenseit olyan mennyiségi arányban használjuk, hogy a 2) lépcső szilárd fázisu közbenső termékének vanádium és titán átmemeti fémek összegének atomaránya a 3.1) lépcső szerves alumínium-komponensének alumíniumához képest 1:0,05 - 1:30, előnyösen 1:0,1-1:5 legyen.

A 3.2) lépcső szerves karbonsavészterét vagy szerves szilíciumvegyületeként az (I) - (IX) általános képletű vegyületek alkalmasak, ahol a képletben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 és R^6 jelentése alifás, aromás vagy arilalifás, 1-12 szénatomos szénhidrogén-csoport, előnyösen 1-12 szénatomos alifás, aromás vagy arilalifás alkilcsoport, különösen 2-8

- R⁷** szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport vagy
 fenil-(2-8 szénatomos)-alkilcsoport,
 jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szén-
 hidrogénsoport, előnyösen hidrogénatom vagy
 1-12 szénatomos alkilcsoport, különösen hidrogén-
 atom,
- X** jelentése brómatom, klóratom vagy telítetlen
 2-18 szénatomos szénhidrogénsoport, előnyösen
 brómatom, klóratom vagy 2-12 szénatomos, telítet-
 len alkenilcsoport, különösen klóratom vagy 2-8
 szénatomos alkenilcsoport,
- E¹** jelentése valamely, az elemek periódusos rend-
 szere V. főcsoportjába tartozó elem, előnyösen
 nitrogén, foszfor vagy arzén, és különösen
 nitrogén,
- E²** jelentése valamely, az elemek periódusos rend-
 szere VI. főcsoportjába tartozó elem, előnyösen
 kén vagy oxigén, és különösen oxigén.
- Alkalmas szerves karbonsavészterek például az
 ecetsav, benzoesav, fenil-ecetsav, valamint e
 savak aromás gyűrűn alkilszubsztituált származé-
 kai, metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-
 vagy fenilészterei.
- Előnyösen az ecetsav, benzoesav vagy fenilecet-
 sav fenil-, benzil-, terc-butil- vagy neopentil-
 észterét használjuk.

Alkalmas szilíciumvegyületek például a trimetil-, trietil-, tripropil-, tributil-, tripentil-, trihexil-, valamint trifenil-klór-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a tetrametoxi-, tetraetoxi-, tetrapropoxi-, tetrabutoxi-, valamint tetrafenoxi-szilán és ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a metil-, etil-, propil-, butil-, valamint fenil-trimetoxi-szilán, -triethoxi-szilán, tripropoxi-szilán, -tributoxi-szilán, valamint trifenoxi-szilán és ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a dimetil-, dietil-, di-propil-, dibutil-, valamint difenil-dimetoxi-szilán, -di-ethoxi-szilán, -di-propoxi-szilán, -dibutoxi-szilán, valamint -difenoxi-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a trimetil-, trietil-, tripropil-, tributil-, valamint trifenil-metoxi-szilán, -etoxi-szilán, -propoxi-szilán, -butoxi-szilán, valamint -fenoxi-szilán, valamint ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a hexametil-, hexaetil-, hexa-propil-, hexabutil-, valamint hexafenil-diszilán és ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a hexametil-, hexaetil-, hexapropil-, hexabutil-, valamint hexafenil-diszilán és ezek vegyesen szubsztituált analógjai, a hexametil-, hexaetil-, hexapropil-, hexabutil-, valamint hexafenil-disziloxán és ezek vegyesen szubsztituált analógjai.

Előnyösen tributil-, tripentil-, trihexil-, valamint trifenil-klórszilánt, tetrapropoxi-, valamint tetrabutoxi-szilánt, izopropil-, valamint izobutil-trimetoxi-

-szilánt, valamint -trietoxi-szilánt, diizopropil-, valamint diizobutil-dimetoxi-szilánt, valamint -dietoxi-szilánt, trimetil-, valamint trietil-izopropoxi-szilánt, valamint -izobutoxi-szilánt, hexametil-diszilánt, hexametil-diszilazánt, valamint hexametil-disziloxánt használunk.

A 3,2) lépcső oldószerei kapcsán olyan szerves oldószerekről van szó, amelyek a 3) lépcső komponenseivel szemben inerteek. Alkalmas oldószerek például a szénhidrogének, mint a hexán, heptán vagy a benzinek, a szobahőmérsékleten cseppfolyós telített szénhidrogének. Előnyösen pentánt, hexánt, valamint heptánt használunk.

Az 1) lépcső szerinti keverék előállítása céljából az 1.), 1,2) és 1,3) lépcső vanádium- és titánkomponenseit valamely fentemlített oldószerben vagy oldószerelegyen feloldjuk és a szervetlen oxid hordozóanyagot, mint ilyet vagy a fentemlített oldószerek vagy oldószerelegyek valamelyikével képezett szuszpenzió formájában keverés közben hozzáadjuk az oldathoz, majd az elegyet 15-200 percig szobahőmérsékleten tovább keverjük. A szervetlen oxidos hordozóanyag tömegaránya az 1.1) és 1.2) lépcsők vanádium- és titánkomponensei összegéhez viszonyítva 10:1 és 1:3 között, előnyösen 5:1 és 1:2 között van. Az 1.1) lépcső vanádium-komponensének az 1.3) lépcső komponenséhez viszonyított aránya 1:100 és 4:1 között, előnyösen 1:10 és 2:1 között van.

A 2) lépcsőben az oldószert vagy oldószerel-
gyet elpárologtatjuk, amíg a közbenső terméket száraz álla-
potban kapjuk meg. Ez megemelt hőmérsékleten és csökkentett
nyomáson hajtható végre. A száraz közbenső termék még
komplexen kötött alakban oldószert tartalmazhat.

A 2) lépcső szerinti keverék előállítása végett,
előnyösen külön-külön elkészítjük a (2) szilárd közbenső
termék egy 0,1-50 tömeg%-os, előnyösen 25 tömeg%-os szusz-
penzióját, és a 3.1) alumínium-komponens 5-80 tömeg%-os, elő-
nyösen mintegy 20 tömeg%-os oldatát hexánban, heptánban,
benzinekben vagy ezek elegyében. Ezután a szuszpenziót és
az oldatot keverés közben olyan arányban töltjük össze, hogy
a kívánt tömegarányt érjük el. Ehhez a szuszpenzióhoz további
keverés közben hozzáadjuk a 3.2) lépcső szerves karbonsav-
észterét vagy szerves szilíciumvegyületét vagy ezek keveré-
két. Eljárhatunk úgy is, hogy a 3.2) lépcső e komponensét
a 3.1) lépcső alumínium-komponenséhez adjuk és ezt azután
a (3) szilárdfázisú közbenső termék szuszpenziójába töltjük.
A szuszpenziót 15-600 percig, előnyösen 6-300 percig -25°C
és 120°C közötti hőmérsékleten, előnyösen $20-80^{\circ}\text{C}$ -on kever-
jük, ezáltal a szuszpenzióban jelenlévő átmenetifém-katali-
zátor-komponens képződése befejeződik. Ezt az anyagot a
nyert szuszpenzió formájában használhatjuk fel A) átmeneti-
fém-katalizátor-komponensként. Kivánt esetben a 3) szilárd
fázisú közbenső termék izolálható, és így használható fel

A) átmenetifém-katalizátor-komponensként. E célból a 3) szilárdfázisú terméket a folyadékfázistól szűréssel elválasztjuk, tiszta oldószerrel mossuk, és például vákuumban megszárítjuk.

Az etilén homo- és kopolimerizációjához használt Ziegler-féle katalizátorrendszer áll:

A) a találmány szerinti átmenetifém-katalizátor-komponensből,

B) egy AlR_mX_{3-m} általános képletű - ahol

R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogén-csoport,

m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám,

X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hidrogénatom -

szerves aluminium-katalizátor komponensből, és

C) egy további katalizátor-komponensből, amely vagy legalább egy szerves halogénvegyület vagy legalább egy szervetlen vagy legalább egy szerves nitrogén-oxigén vegyület vagy ezek keveréke.

B) komponensként a 3.1) lépésben felsorolt vegyületek alkalmasak. Különösen a trietil-, valamint triizobutil-alumínium vált be. C) szerves halogén katalizátor-komponensként alkalmasak telített alifás halogénezett szénhidrogének, olefinesen telítetlen alifás halogénezett szénhidrogének, acetilénesen telítetlen alifás halogéne-

zett szénhidrogének, aromás halogénezett szénhidrogének, valamint olefinesen telítetlen alifás halogénezett karbon-savészterek, nitrogénoxidok, nitrozo- és nitrovegyületek, valamint nitritek és nitrátok, mint NO , NO_2 , N_2O nitrozo-difenil-amin, nitrobenzol, nitrometán, izobutil-, valamint izoamil-nitrit, valamint izopropil-nitrát, továbbá ezek keverékei, mint azt az EP 166 888 számú európai, a 3 462 399 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi, valamint a DE-OS 15 45 111 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánossághozatali leírások felsorolják. Előnyösen kloroformot, 1,1,1-triklór-etánt, valamint triklór-fluor-metánt használunk.

Polimerizációs eljárásként a technika állása szerinti eljárások jönnek számításba, így a szuszpenziós polimerizációs eljárás vagy a szilárd kevert vagy örvényágyban végzett szárazfázisú polimerizáció, amint azokat például a 3 242 150 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, a DE-OS 32 39 883 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánossághozatali irat, az EP 000 4645 számú európai szabadalmi leírás írja le. Ezeknél az eljárásoknál a találmány szerinti A) átmenetifém-katalizátor-komponensek különböző módon juttathatók be a polimerizáló térbe.

Igy az átmenetifém-katalizátor-komponensek, a B) szerves alumínium-komponens, valamint a C) további katalizátor-komponens a polimerizáló térbe juttathatók:

1. valamennyien együtt, egy helyen,
2. a 3 komponens helyileg egymástól külön-külön,
3. az (A) átmenetifém-katalizátor-komponens egyfelől, másfelől a (B) és (C) komponensek keveréke helyileg külön-külön vagy
4. az (A) átmenetifém-katalizátor-komponens és a (C) további katalizátor-komponens keveréke egyfelől, másfelől a (B) szerves alumínium-komponens helyileg külön-külön.

A polimerizációs eljárás, amelyet előnyösen folyamatos üzemmódban hajtunk végre, alkalmas etilén homopolimerrek, elsősorban azonban etilén kis mennyiségű, 3-8 szénatomos, különösen 4-6 szénatomos α -monoolefinekkel képezett kopolimerjei előállítására, aholis a nevezett α -monoolefinnek egymagukban vagy két vagy több monomer elegyeként lehetnek jelen. A kopolimerizációra alkalmas α -monoolefinnek például a propén, n-butén-1, 4-metil-pentén-1, n-hexén-1, n-heptén-1, és n-oktén-1 vagy ezek elegyei. Általában a nagyobb molekulatömegű α -monoolefin, illetve α -monoolefin kopolimerjére számítva 0,1-10 mól% α -monoolefint kopolimerizálunk be.

A polimerizátumok molekulatömegét a szokásos szabályzó anyagokkal, különösen hidrogénnel állítjuk be.

1-5. példák

Az (A) átmenetifém-katalizátor-komponens előállítása

1) és 2) lépések

16 g 20-45 μ m szemcseátmérőjű, 1,7 cm³/g pórustérfogatu, 320 m²/g felületű szilíciumdioxidot és a VC1₃.4ZOH képletű - ahol Z jelentése izopropilcsoport - vanádium-trihalogenid-alkohol-komplex 19 g-ját, a TiCl₃.1/3 AlCl₃.4C₃H₇OH képletű titán-trihalogenid-/aluminium-trihalogenid-alkohol-komplex 0,9 g-jának és 14 g Si(OC₄H₉)₄-nek 100 g tetrahidrofuránnal készült oldatát töltöttük össze és az így kapott szuszpenziót rövid ideig kevertük. Ezután a képződött (2) szilárdfázisu közbenső terméket az illó anyagok rotációs bepárló berendezésben, 10 mbar nyomáson és 70°C hőmérsékleten végzett elpárologtatásával izoláltuk.

3) és 4) lépések

A 2) lépésben kapott szilárdfázisu közbenső termék 20 g-ját 75 g n-heptánban szuszpendáltuk. Ehhez a szuszpenzióhoz hozzáadtuk 7,2 g dietil-aluminium-klorid (DEAC) és a táblázatban felsorolt egyik 3.2) vegyület 1:1 DEAC:vegyület molarányu keverékének 50 g n-heptánnal készült oldatát, és az így nyert szuszpenziót 120 percig 65°C-on kevertük. Ezután leszűrtük, háromszor n-heptánnal mostuk és vákuumban megszáritottuk.

Összehasonlító példa

Az összehasonlító példához az EP-A 0 166 888 számú európai szabadalmi leírásban leírt (1) átmenetifém-katalizátor-komponenst állítottuk elő.

Polimerizáció

10 l-es autoklávba 5 l izobutánt, 0,1 l butén-1-et, 6n l hidrogént, 0,111 g A) katalizátor-komponenst, 5 mmól triizobutil-aluminiúmot, mint B) katalizátor-komponenst és 2 mmól triklór-fluor-metánt, mint C) szerves halogén katalizátor-komponenst töltöttünk. Ezután keverés közben és szabályozással állandóan tartott 16,5 bar etilén parciális nyomás tartása mellett 80°C-on 90 percig polimerizáltunk. Ezt követően a polimerizációt a nyomás megszüntetésével megszakítottuk.

T Á B L Á Z A T

Példa száma	K o m p o n e n s	1) P/K gPE/gKat	2) HIMI g/10'	3) sűrűség g/cm ³	4) XL %	5) DDI g
1.	benzoesav-etilészter	12080	12	0,947	2,4	380
2.	tetraetoxi-xilán	12240	13	0,946	2,3	420
3.	trihexil-klórszilán	12790	15	0,947	3,4	380
4.	hexametil-dixilán	12380	14	0,946	3,1	410
5.	hexametil-dixilozán	12400	12	0,946	2,5	400
összehason- lító példa	-	6870	16	0,947	6,4	250

- 1) P/K = Katalizátor termelékenység, g PE/g katalizátor
- 2) Folyási szám 53 735 szerint, 190°C-on 21,6 kg terheléssel mérve
- 3) DIN 53 479 szerint mérve
- 4) XL = xilolban oldható rész

xilolban oldható rész alatt az itt előállított termékek esetében azt a részt értjük, amely a polimer forrásponton lévő, átlátszó xilolos oldatából annak 20°C-ra történt lehűtése után még oldatban marad. 1 %-os koncentrációt állítunk be.

- 5) DDI (Dart ejtődárdás törési vizsgálat) ASTM 1709 szerint 20 μ m vastag fólián mérve.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Átmenetifém-katalizátor-komponens Ziegler-féle katalizátorrendszerhez, azzal j e l l e m e z v e ,
 hogy

1) szervetlen oxidos hordozóanyagnak oldószerben,

1.1) valamely $VY_3.nZ-OH$ általános képletű - ahol
 Y jelentése klór- vagy brómatom,
 n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
 Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb széna-
 tommal rendelkező, telített alifás, aromás vagy
 arilalifás szénhidrogéncsoport -

vanádium-trihalogenid-alkohol komplexszel,

1.2) valamely titánhalogenid vagy titánhalogenid-alu-
 minium-trihalogenid komplexszel - ahol a halo-
 génetom klór- és/vagy brómatom lehet -

vagy valamely $TiY_3.nZ-OH$ általános képletű - ahol

Y jelentése klór- vagy brómatom,
 n jelentése 1-től 6-ig terjedő szám,
 Z jelentése egyértékű, 10-nél kevesebb széna-
 tommal rendelkező telített alifás, aromás vagy
 arilalifás szénhidrogéncsoport -

titán-trihalogenid-komplexszel vagy ezek keverékével,

1.3) valamely $BX_nY_mR_p$ vagy $SiX_nY_mR_q$ általános
 képletű - ahol

X jelentése OR-csoport,

Y jelentése klór-, bróm- vagy hidrogénatom és

R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,

azzal a kikötéssel, hogy n-nek 0-nál nagyobbnak,

n+m+p-nek 3-nak vagy n+m+q-nak 4-nek kell lennie -

vegyülettel végzett összekeverése,

2) az oldószer elpárolgztatás útján végzett eltávolítása,

3) a 2) lépésben nyert szilárdfázisu közbenső terméknek

3.1) valamely $AlR_m X_{3-m}$ általános képletű - ahol
R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,
m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám, és
X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hidrogénatom -

szerves alumínium-katalizátor komponenssel,

3.2) valamely szerves karbonsavészterrel vagy
szerves szilíciumvegyülettel vagy ezek szerves oldószeres keverékével

végzett összekeverése,

4) kívánt esetben a szilárdfázisu közbenső termék
szűréssel, mosással és szárítással végzett izolálása

útján nyerhető.

2. Az 1. igénypont szerinti átmenetifém-kata-

lizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy az 1) lépcsőben szilíciumdioxid vagy szilíciumdioxid-alumínium-oxid alapu hordozóanyag felhasználásával nyerhető.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti átmenetifém-katalizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy az 1.1) lépcsőben használt vanádiumvegyület 1 móljára számítva az 1.2) lépcső szerinti titánvegyület 0,002-3 móljának és az 1.3) lépcső szerinti vegyület 0,01-4 móljának felhasználásával nyerhető.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti átmenetifém-katalizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy a 2) lépcső szerinti szilárdfázisu közbenső termék összes vanádium és titán átmenetifém atomaránya a 3.1) lépcső szerinti szerves alumínium-komponenshez viszonyítva 1:0,05 és 1:30 között van.

5. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti átmenetifém-katalizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű - ahol R^1 , R^2 jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport - szerves karbonsavészter, mint a 3.2) lépcső szerinti komponens felhasználásával nyerhető.

6. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti átmenetifém-katalizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy valamely (I) - (IX) általános képletű - ahol

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 és R^6 jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport,

R^7 jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogénsoport,

X jelentése halogénatom vagy telítetlen, 2-18 szénatomos szénhidrogénsoport,

E^1 jelentése valamely, V. főcsoportba tartozó elem,

E^2 jelentése valamely, VI. főcsoportba tartozó elem -

szerves szilikonvegyületek felhasználásával nyerhető.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti átmenetifém-katalizátor-komponens, azzal jellemezve, hogy

20-80 mól% 3.1) lépcső szerinti komponens és

20-80 mól% 3.2) lépcső szerinti komponens

felhasználásával nyerhető, azzal a megkötéssel, hogy a mól%-ok összege 100.

8. Eljárás etilén-homopolimerjeinek, valamint etilén kis mennyiségű, 3-8 szénatomos α -monocolefinekkel képzett kopolimerjeinek a monomerek 30-200°C hőmérsékleten és 0, 1-200 bar nyomáson, e gy

A) átmenetifém-katalizátor-komponensből és

B) egy AlR_mX_{3-m} általános képletű - ahol

R jelentése 1-18 szénatomos szénhidrogénsoport,

m jelentése 1-től 3-ig terjedő szám, és

X jelentése OR-csoport, klór-, bróm- vagy hidrogénatom -

szerves alumínium-katalizátor-komponensből, valamint

C) egy további katalizátor-komponensből - amely vagy legalább egy szerves halogénvegyület vagy legalább egy szervetlen vagy legalább egy szerves nitrogén-oxigén vegyület vagy ezek keveréke - álló, Ziegler-féle katalizátorrendszerrel végzett polimerizációja útján, azzal jellemezve, hogy

A) komponensként az 1-7. igénypontok szerinti átmenetifém-katalizátor-komponenst használunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az A) katalizátor-komponens átmenetifém atomaránya a B) katalizátor-komponens alumíniumjához viszonyítva 1:0,1 és 1:500 között, és a B) szerves alumínium-katalizátor-komponens mólaránya a C) további katalizátor-komponenshez viszonyítva 1:0,001 és 1:50 között van.

A meghatalmazott

28 oldal
+ 1 oldal rajz
29 oldal

SBG & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZINTI U. 49.
TELEFON: 1523133

Lados Zsuzsanna

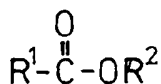
882/91

57240- -

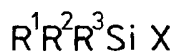
53.790/BE

1/1

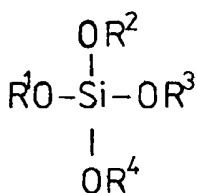
KÖZZÉTÉTEL
PÉLDÁNY



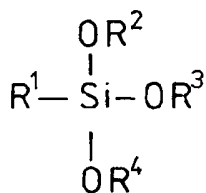
(I)



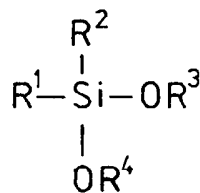
(II)



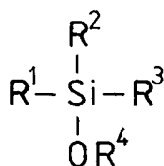
(III)



(IV)



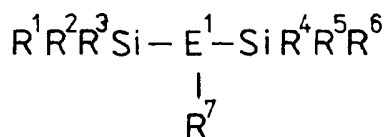
(V)



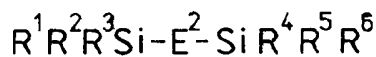
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

SBC & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 183-3733