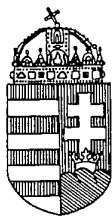


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 494 B

(21) A bejelentés száma: 2694/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 05. 07.
(30) Elsőbbségi adatok:
349 398 1989. 05. 08. US

(51) Int. Cl.⁵

B 01 J 31/36

C 08 F 4/20
C 08 F 4/602
C 08 F 4/622
C 08 F 4/626
C 08 F 4/68
C 08 F 4/76
C 08 F 10/02

(40) A közzététel napja: 1994. 05. 27.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 06. 28. SZKV 94/06

(72) Feltalálók:

Karol, Frederick John, Belle Mead, New Jersey (US)
Kao, Sun-Chueh, Piscataway, New Jersey (US)
Drage, James Steven, Edison, New Jersey (US)

(73) Szabadalmaz:

Union Carbide Chemicals and
Plastics Co. Inc., Danbury, Connecticut (US)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Katalizátorkompozíció olefinek polimerizálásához és eljárás olefinek polimerizációjára**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya katalizátorkompozíció olefinek polimerizálásához, valamint eljárás olefinek polimerizálására. A kompozíciónak, amely a periódusos rendszer IVB vagy VB csoportjába tartozó legalább egy átmeneti fém katalitikus prekurzorvegyületét és kokatalizátort, továbbá adott esetben elektrondonort, szerves hordozót és/vagy modifikálószer tartalmaz, az

a lényege, hogy a prekurzorvegyületben lévő átmeneti fémhez viszonyítva 0,1 : 1 és 200 : 1 közötti molarányban legalább egy Diels–Alder-féle adduktumot és/vagy legalább egy, a periódusos rendszer VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó átmeneti fém karbonilját tartalmazza.

A találmány tárgya katalizátorkompozíció olefinek polimerizálásához, és eljárás olefinek polimerizációjára. A katalizátorkompozíció a periódusos rendszer IVB vagy VB csoportjába tartozó, legalább egy átmeneti fém katalitikus prekursorvegyületét és kokatalizátort, továbbá adott esetben elektronodonort, szerves hordozót, és/vagy modifikálószer tartalmaz, ahol a prekursorvegyületben lévő átmeneti fémhez viszonyítva 0,1:1 és 200:1 közötti mólarányban legalább egy Diels–Alder-féle adduktumot és/vagy legalább I, a periódusos rendszer VIB, VIIB vagy VIII. csoportjába tartozó átmeneti fém karboniljét tartalmazza. A javasolt eljárás megvalósításának menetében etilént és szükség szerint egy vagy több olefin komonomert katalizátorral érintkezésbe hozunk. A találmány szerinti katalizátorkompozíció a katalizált folyamat öngyorsulása, megszaladása ellen nyújt aktív védelmet.

Olefinek, különösen α -olefinek polimerizálási folyamataiban katalizátorként számos különböző katalizátorkompozíciót hasznosítanak. Így az US-A 4508 802 sz. US szabadalmi leírás katalizátorként a periódusos rendszer IVB vagy VB csoportjába tartozó átmeneti fém vegyületének, például vanádium-trikloridnak (VCl_3) és AlR_3 általános képletű kokatalizátor alkalmazását javasolja, ahol R jelentése alkilcsoport. Ugyanilyen kokatalizátor mellett $MgCl_2$ hordozóban elosztatott $TiCl_3$ összetételű katalizátor felhasználása ismerhető meg az US-A 4302 566 sz. US szabadalmi leírásból. Adott esetben a katalizátorkompozíciókat elektronodonor jellegű vegyülettel és modifikálószerrel vagy promotórral egészítik ki. Hasonló felépítésű katalizátorkompozíciókat használnak olefinek hidroformilezésénél, oligomerizációjában, poliének hidrogenizálásánál és az olefinek Wacker-folyamatban történő feldolgozásánál.

Paradox módon az átmeneti fémekre épülő katalizátorkompozíciók közül számosnak az aktivitását jelentős mértékben megnövelő megemelt hőmérsékletek ugyanezen anyagok negatív jellemzőinek felerősödéséért is felelősek. Ez annyit jelent, hogy a hőmérséklet emelkedésével a katalizált folyamat kinetikája változik, mégpedig az öngyorsulásnak (megszaladásnak) nevezhető folyamat indul be, amelynek eredményeként olyan állapot jön létre, amikor a katalizált folyamat lényegében irányíthatatlanná válik. Ez a reakcióban részt vevő anyagok megnövekedett reakcióképességében, a szemcsés termékek összetömörödésében, a kapott szilárd anyag megolvadásában, darabosodásában vagy lemezkékre való feldarabolódásában nyilvánul meg.

Az öngyorsulást úgy definiálhatjuk, mint a reakciósebesség hirtelen meglödulését, amikor is a sebesség nemkívánatos magas szintre növekszik, mégpedig a hőmérséklet emelkedésének hatására. Ez ahhoz vezet, hogy a katalizált folyamattal jellemzett rendszerből a hő keletkezésének ütemében nem lehet eltávolítani. Ahhoz, hogy a reaktoredényben a kívánt folyamatot a megfelelő minőségű végtermék előállítására érdekében kézben tarthassuk, ezt a viselkedést alapvetően szem előtt kell tartani és figyelembe kell venni. Ha az ön-

gyorsulás bekövetkezik, a jelenlegi ipari gyakorlat szerint a folyamatot felügyelő személyzet olyan lépést tesz, aminek következményeként a katalizált folyamat gyakorlatilag leáll: a reakcióterbe katalizátormérget adagolnak. Ez eléggé drasztikus lépésnek minősül, amit a kezelő személyzet legjobb belátása szerint hajt végre. Ennek során a katalizált folyamat tényleges jellemzőit gyakorlatilag nem vagy csak erősen szubjektív módon veszik figyelembe.

A találmány célja olyan megoldás létrehozása, amely a katalizált folyamatot vezető személyzetet megszabadítja a szubjektív döntés meghozatalának szükségességétől, lehetővé teszi a katalitikus reakció in situ szabályozását, mégpedig magából a katalizátorból kiindulva.

A találmány feladata ezért olyan katalizátorkompozíció létrehozása, amely a katalizált folyamat megszaladásának folyamatában megfelelő fékező hatást képes biztosítani és így az öngyorsulás elkerülését lehetővé teszi.

A találmány alapja az a felismerés, hogy a katalizátor anyagát olyan adalékanyaggal kell kiegészíteni, amely a reaktorfolyamat veszélyes fölgyorsulásakor – ez mindig a hőmérsékletemelkedés következménye – képes megfelelő mértékben katalizátormérget leadni.

A kitűzött feladat megoldásaként olyan katalizátorkompozíciót dolgoztunk ki, amely különösen olefinek polimerizálásához alkalmazható, és amely a periódusos rendszer IVB vagy VB csoportjába tartozó, legalább egy átmeneti fém katalitikus prekursorvegyületét és kokatalizátort, továbbá adott esetben elektronodonort, szerves hordozót, és/vagy modifikálószer tartalmaz, és a találmány értelmében (i) a prekursorvegyületben lévő átmeneti fémhez viszonyítva 0,1:1 és 200:1, előnyösen 0,5:1 és 100:1 közötti mólarányban legalább egy Diels–Alder-féle adduktummal vagy a periódusos rendszer VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó, legalább egy átmeneti fém legalább egy karboniljával, mint a katalizált polimerizálási folyamatban a hőmérséklet növekedésével bekövetkező öngyorsulást katalizátorméreggé való lebomlásával megakadályozó adalékanyaggal van kiegészítve, ahol az adalékanyag (ii) a katalitikus prekursorvegyület egész mennyiségével szemben a katalizált polimerizálási folyamat hőmérsékletének növekedésekor katalizátormérget biztosító mennyiségben, és (iii) a katalizált polimerizálási folyamat normál üzemi hőmérsékletén vagy a katalizált folyamattal szemben semleges anyagként viselkedő, vagy az öngyorsulás hőmérsékletén mutatható viszonyítva jelentéktelen mértékű gátlást okozó összetevőként van jelen.

A találmány szerinti katalizátorkompozícióban az adalékanyag tehát Diels–Alder-féle adduktum, például 4–20 szénatomos szerves vegyület, mint szulfon, karbonát és diciklo-pentadién és/vagy átmeneti fém, mint molibdén, volfrám, vas, króm karbonilja. A Diels–Alder-féle adduktum általában monociklikus vagy policiklikus vegyületet alkot, míg a karbonilvegyület a karbonilcsoporton kívül 2–20 szénatomos szubsztituált vagy nem szubsztituált szerves csoportokat tartalmaz,

ahol a szubsztituens a katalizált folyamat szempontjából semleges tulajdonságú.

Különösen előnyös az a találmány szerinti katalizátorkompozíció, amelyben az átmeneti fémre épülő katalizátor szemcsés formában hordozóanyagon van jelen és az adalékanyag a szemcsés anyag részét képezi.

Ugyancsak a találmány céljának elérésére polimerizációs folyamatoknál alkalmazható olyan, vanádium alapú katalizátorkompozíciót szintén kidolgoztunk, amely vanádium katalitikus hatású vegyületét tartalmazza, és a találmány értelmében a következő összetevőkkel épül fel:

- (i) vanádiumvegyület és folyékony szerves Lewis-bázisként létrehozott, a vanádiumvegyülettel szemben oldószerként viselkedő elektrondonor reakcióterméke;
- (ii) a reakciótermékkel átítatott szilícium-dioxid hordozó;
- (iii) halogénezett vagy perhalogénezett szénhidrogénvegyület, mint promotor;
- (iv) szénhidrogén-alumínium kokatalizátor és
- (v) öngyorsulást megakadályozó adalékanyagként Diels–Alder-féle adduktum vagy átmeneti fém alapú karbonil, amely a katalizált folyamat hőmérsékletének öngyorsulást okozó növekedésekor lebomló vegyületet alkot és célszerűen az impregnált hordozó összetevőjét képezi.

Ennél a katalizátorkompozíciónál célszerűen a Lewis-bázis alifás vagy aromás karbonsav alkilésztere, alifás keton, alifás amin, alifás alkohol, alkil- vagy cikloalkil-éter, vagy ezek keveréke.

Igen előnyös találmány szerinti vanádiumos katalizátorkompozíció, amely $\text{AlR}_{(4-a)}\text{X}_a$ vagy BX_3 általános képletű vegyülettel leírható modifikálószer, különösen dietil-alumínium-kloridot tartalmaz, ahol R jelentése 1–14 szénatomos alkilcsoport, X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom, minden R és X jelentésű összetevő azonos vagy különböző, továbbá a értéke 0, 1 vagy 2. Előnyösen a katalizátorkompozícióban a modifikálószer mennyiségi aránya az elektrondonor vegyület minden móljára számítva 0,1–10, még előnyösebben pedig 0,2–2,5 mól.

A találmány szerinti vanádiumos katalizátorkompozícióban a kokatalizátor célszerűen triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium vagy trietil-alumínium, míg a promotor CHCl_3 , CH_2CCl_3 vagy CFCl_3 .

Ennél a katalizátorkompozíciónál az adalékanyagban lévő átmeneti fém a periódusos rendszer VIB, VIIB vagy VIII oszlopában szereplő valamelyik fém, különösen króm, molibdén, volfrám vagy vas, míg a karbonil célszerűen $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$,

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, továbbá $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, vagy $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ képletű vegyület.

- 5 Ugyancsak a találmány tárgyát képezi az az etilén polimerizációjára szolgáló eljárás, amikor is etilént és szükség szerint egy vagy több olefin komonomert katalizátorral érintkezésbe hozunk, és amelynek lényegi újdonsága abban van, hogy a polimerizátum előállítása során katalizátorként az előzőekben meghatározott összetételű katalizátorkompozíciót alkalmazunk, amelynek lényege, hogy öngyorsulást gátló adalékanyagot tartalmaz.

- 15 A találmány lehetőséget nyújt minden olyan katalizátor jelenlétében megvalósított kémiai folyamat lefuttatására, ahol a katalizátor a periódusos rendszer IVB és VB csoportjába tartozó átmeneti fém katalizátor átmeneti fém vegyülete, és ahol félő, hogy az öngyorsulás, a megszaladás bekövetkezik. Ez utóbbi káros folyamat megakadályozására az eddig szokásos hordozókon az ismert katalizátorok helyett olyan katalizátorkompozíciót használunk, amely (i) katalizált folyamat hőmérsékletének növekedésekor bekövetkező öngyorsulást megakadályozó, hőmérsékletnövekedés során katalizátorméreggá váló adalékanyaggal van kiegészítve, és az adalékanyag (ii) a katalitikus hatású vegyület egész mennyiségével szemben a katalizált folyamat hőmérsékletének növekedésekor katalizátormérget biztosító mennyiségben, továbbá (iii) a katalizált folyamat normál üzemi hőmérsékletén vagy a katalizált folyamattal szemben semleges anyagként viselkedő, vagy az öngyorsulás hőmérsékletéhez viszonyítva jelentéktelen mértékű gátlást okozó összetevőként van jelen.

- 35 A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti katalizátorkompozíciók és alkalmazási lehetőségeik illusztrálásával ismertetjük részletesen, majd példákat mutatunk be a javasolt kompozíciók összetételére és felhasználására.

- 40 A találmány szerinti katalizátorkompozíciók, mint említettük, az öngyorsulást gátló különböző adalékanyagokkal számos folyamatban hasznosíthatók. Ezekre jelzésszerűen néhány példát az 1. táblázat sorol fel. Az itt feltüntetett hőmérséklettartományok csak tájékoztató jellegűek, azok az alkalmazott anyagoktól és a reakció feltételeitől függően viszonylag széles határok között változhatnak. Ezért ezt a táblázatot inkább csak útmutatásnak kell tekinteni, amelyből kiindulva szakember az adott alkalmazási feltételeknek megfelelő 50 összetételt gyakorlatából adódó köteles tudása alapján meg tudja választani.

I. táblázat

Katalizátorkompozíció	A kompozíciót hasznosító folyamat	Az öngyorsulás hőmérséklete, °C	Öngyorsulást gátló adalékanyag	Adalékanyag felbomlásának hőmérséklete °C
1. $\text{VCl}_3/\text{AlR}_3$ és $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$	Olefin polimerizációja, pl. az US-A 4302566 és 4508802 lsz. US szabadalom szerint	kb. 110–125	átmeneti fém karbonilja, diciklo-pentadién szulfonok	kb. 110–130

Katalizátorkompozíció	A kompozíciót hasznosító folyamat	Az öngyorsulás hőmérséklete, °C	Öngyorsulást gátló adalékanyag	Adalékanyag felbomlásának hőmérséklete °C
2. $(R_3P)_2Rh(H)(CO)$ (hordozón elrendezett folyadékfázisú katalizátor)	Olefin hidroformalizálása, pl. az US-A 3 487 112 lsz. US szabadalom szerint, lásd továbbá J. Mo. Catal., 1985, 31, 107. old.	min. 100	diciklo-pentadién szulfonok	100–130
3. nikkell alapú katalizátor, pl.: O ligandum \ Ni / P H	Olefin oligomerizációja, pl. az US-A 4 689 437 lsz. US szabadalom szerinti eljárással	kb. 100	diciklo-pentadién szulfonok	100–130
4. Pd/Al ₂ O ₃	Poliének hidrogenizálása	min. 150	O szubsztituált / szulfonok, átmeneti -S fém karbonilja \ O	min. 150
5. PdCl ₂ /CuCl ₂	Wacker-folyamat: olefinekből aldehid és ketonok előállítására	min. 130	O szubsztituált / szulfonok, -S átmeneti fém \ O karbonilja	min. 130

A továbbiakban a találmány szerinti katalizátorkompozíciót olyan anyag alapján ismertetjük, amelyet az α -olefinek polimerizációs folyamataiban tipikusan használnak, különösen etilén homo- és kopolimerjeinek gyártásában. Ezek a katalizátorkompozíciók a következőket tartalmazzák:

- (i) vanádiumvegyület és folyékony szerves Lewis-bázisként létrehozott, a vanádiumvegyülettel szemben oldószerként viselkedő elektrondonor reakcióterméke;
- (ii) a reakciótermékkel átítatott szilícium-dioxid hordozó;
- (iii) halogénezett vagy perhalogénezett szénhidrogénvegyület promotor;
- (iv) szénhidrogén-alumínium kokatalizátor és
- (v) öngyorsulást megakadályozó adalékanyagként Diels–Alder-féle adduktum vagy átmeneti fém alapú karbonil, amely a katalizált folyamat hőmérsékletének öngyorsulást okozó növekedésekor lebomló vegyületet alkot és célszerűen az impregnált hordozó összetevőjét képezi.

A találmány értelmében olyan adalékanyagokat alkalmazunk, amelyek között vannak a polimerizációs folyamat során normál üzemeltetési hőmérsékleteken a folyamattal szemben semleges, illetve ezen a hőmérsékleten a folyamatot csak jelentéktelen mértékben befolyásoló anyagok, amelyek azonban a polimerizációs reakció megszabadulásakor felbomlanak.

A javasolt katalizátorkompozícióban felhasznált vanádiumvegyület az iparban szokásos komplex vanádiumvegyületek közül kerülhet ki, amelyeket prekursoroként visznek be a folyamatba. Ezekre példák lehetnek egyebek között a vanádium trihalogénidjei, tetra-

halogénidjei, valamint oxihalogénidjei. A halogén elemek általában a klórt, a brómot és a jódot jelentik, legelterjedtebben a VCl₃, VCl₄ és a VOCl₃ fordul elő. Ugyancsak közismert a vanádium acetyl-acetonátja, továbbá a vanadil-triacetyl-acetonát, mint katalizátor.

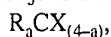
Az elektrondonor tulajdonságú vegyület olyan folyékony szerves Lewis-bázis, amelyben a felhasznált vanádiumvegyület jól oldódik. Az erre a célra alkalmas Lewis-bázisok közül megemlíthetjük az alifás és aromás karbonsav alkilészterét, az alifás ketonokat, az alifás aminokat, az alifás alkoholokat, az alkil- és cikloalkil-észtereket, valamint ezek keverékeit. Általában a 2–20 szénatomos vegyületeket alkalmazzuk, ahol a különösen előnyösnek tekintett alkil- és cikloalkil-észterekre a 2–20 szénatomszám jellemző, míg a dialkil-, diaril- és alkil-aril-ketonok 3–20 szénatomosak, továbbá az alkil- és arilkarbonsavak alkil-, az alkoxi-, és alkil-alkoxi-észterei 2–20 szénatomosak. A legelőnyösebbnek az eddigi gyakorlat a tetrahydrofuran alkalmazását mutatta, de hasonlóképpen jó elektrondonor tulajdonságú anyagnak tekinthetők a metil-formiát, az etil-acetát, a butil-acetát, az etil-éter, a dioxán, a di-n-propil-éter, a dibutil-éter, az etil-formiát, a metil-acetát, továbbá az etil-anizát, az etilén-karbonát, a tetrahydropirán, valamint az etil-propionát.

Célszerűen az elektrondonor vegyületet kis mértékű feleslegben visszük be a kompozícióba, hogy a vanádiumvegyülettel megfelelő reakcióterméket alkossunk, ahol a végeredményként kapott reakciótermékben a vanádiumvegyület minden móljára célszerűen 1–10 mól elektrondonor vegyület jut, de általában jó eredmények érhetők el az 1–20 mól részarány esetén is. Különböző kísérletek tanúsága szerint a legkedve-

zőbb az, ha a vanádiumvegyület minden móljára az elektrondonor vegyület hozzávetőlegesen 3 mólja jut.

A szilícium-dioxidból készült hordozó olyan szilárd, szemcsés, porózus anyag, amely a polimerizációs reakció feltételei között semleges marad. Szokásosan olyan száraz port alkalmaznak, amelynek átlagos szemcsenagysága 0,01 és 0,25 mm között van, fajlagos felülete legalább 3 m²/g, de célszerűen eléri a legalább mintegy 50 m²/g értéket. A szemcsékben lévő pórusok átlagos mérete legalább 8×10⁻⁹ m, de célszerűen általában túllépi a 10⁻⁸ m-t. A javasolt katalizátorkompozíció létrehozásához a hordozó mennyiségét úgy választjuk meg, hogy minden grammjára nagyjából 0,05–0,06 mmól vanádiumvegyület jusson, de célszerűen a 0,3–0,5 mmól értéktartományba eső részarányt választunk.

A promotor, amely halogenizált vagy perhalogenizált szénhidrogén, általában a következő általános képlettel jellemezhető:



ahol:

R jelentése hidrogén, vagy szubsztituátlan vagy halogénnel szubsztituált alkilcsoport, 1–6 szénatommal,

X jelentése halogénatom, és

a értéke 0, 1 vagy 2.

A halogén elemet szokásosan klór-, bróm-, jód- vagy fluoratom képviseli, az általános képletben szereplő X különböző halogén elemekből is tevődhet össze, ha a halogénatomok száma 1-nél nagyobb. A javasolt promotorok között van a fluorral, klórral és brómmal szubsztituált metán, illetve etán, ahol a szénatomhoz legalább két halogénatom csatlakozik, vagyis a promotor kloroform, szén-tetraklorid, vagy CH₃CCl₃, CHCl₃ vagy CCl₄ összetételű vegyület. Bár más vegyületek is alkalmasak a kívánt feladat ellátására, a tapasztalat szerint a legcélszerűbbnek a kloroform, a CCl₄ és a CH₃CCl₃ felhasználása bizonyult. A promotor mennyisége általában a kokatalizátor mennyiségéhez viszonyítva mintegy 0,1 és mintegy 10 mól között van, célszerűen azonban a mintegy 0,2–2 mól tartományba eső értéket választunk.

Az alumínium szénhidrogénnel alkotott fémorganikus vegyületeként kialakított kokatalizátort az R₃Al általános képlettel jellemezhetjük, ahol mindegyik R valamilyen alkilcsoport. Egyazon kokatalizátorban azonos vagy különböző alkilcsoportok használhatók. A kokatalizátorban az alkilcsoportok 1–14 szénatomosak, előnyösen 2–8 szénatomot tartalmaznak. Maguk a csoportok lehetnek egyenes vagy elágazó láncúak, a kokatalizátor megvalósítására szolgáló csoportok között van a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, *terc*-butil-, pentil-, neopentil-, hexil-, 2-metil-pentil-, heptil-, oktil-, izooktil-, 2-etil-hexil-, 5,5-dimetil-hexil-, nonil-, decil-, izodecil-, undecil- és dodecilcsoport.

A kokatalizátor létrehozására szolgáló fémorganikus alumíniumvegyületek célszerűen a következők: triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium, di-izobutil-hexil-alumínium, izobutil-dihexil-alumínium, trimetil-

alumínium, trietil-alumínium, tripropil-alumínium, triizopropil-alumínium, tri-*n*-butil-alumínium, trioktil-alumínium, tridecil-alumínium, tridodecil-alumínium, tribenzil-alumínium, trifenil-alumínium, trinaftil-alumínium és tritolil-alumínium. Ezek közül a különösen előnyös szénhidrogén-alumíniumok például a trietil-alumínium, a triizobutil-alumínium és a trihexil-alumínium.

A kokatalizátor és a promotor a hordozóra felvitt komplex vanádiumvegyülethez mind a polimerizációs reakció előtt, mint annak megkezdésekor hozzáadható. Az összetevők beadagolása történhet együttesen vagy külön, egyidejűleg vagy egymás után. A kokatalizátor és a promotor bevitele azonban legcélszerűbben úgy hajtható végre, hogy azokat semleges oldószerben, például izopentánban való feloldást követően folyékony halmazállapotban juttatjuk a folyamatba, mégpedig akkor, amikor a polimerizációs reakció végrehajtásának menetében az etilén áramát megindítjuk. A kokatalizátor szükséges ahhoz, hogy a polimerizációs reakció a monomer tömegének túlnyomó részében végbemehessen. A promotor viszont itt csak célszerű kiegészítő összetevő. A kokatalizátor mennyisége általában a vanádiumvegyületeként kialakított katalizátor mennyiségéhez viszonyítva mintegy 5–500 mól, célszerűen 10–40 mól. A vanádiumvegyületeként kialakított katalizátor ez esetben a vanádiumvegyület és az elektrondonor vegyület közötti reakció eredménye.

Az öngyorsulást gátló adalékanyag a találmány értelmében Diels–Alder-féle adduktum vagy átmeneti fém karbonilja, illetve ilyen vegyületek keveréke és vele szemben azt a követelményt állítjuk, hogy az, amikor a katalizált folyamat hőmérséklete eléri az öngyorsulásra (megszaladásra) jellemző értéktartományt, folyamatosan lebomoljék. Megfigyeléseink úgy értelmezhetők, hogy a bomlástermék a katalizátor aktív részeivel reakcióba lép és így meggátolja az öngyorsulási folyamat kialakulását, vagyis a katalizált folyamat megszaladását. Az adalékanyag célszerűen stabil vegyületet képez, legalábbis a felbomláshoz szükséges hőmérséklet elérése előtt. Nagy sűrűségű polietilén feldolgozása során alkalmazott vanádium alapú katalizátorkompozícióknál az öngyorsulás általában 110 és 125 °C közötti hőmérsékleten következik be. Célszerűen tehát az alkalmazott adalékanyagra jellemző felbomlási hőmérséklet-tartomány az említett alsó határértékkel kezdődik. Mivel az adalékanyagot szárazon is kikeverhetjük a katalizátorral, vagy azt a reaktoredénybe külön összetevőként vihetjük be, célszerű az a megoldás, amikor a katalizátorkompozíciót hordozó szemcséket egészítjük ki az adalékanyaggal, vagyis az adalékanyaggal a szilícium-dioxid hordozót ugyanakkor impregnáljuk, mint amikor a katalizátor prekursor vegyületét oda szintén impregnálással bevisszük.

A Diels–Alder-féle adduktumokat egyebek között a Streitwieser et al. „Introduction to Organic Chemistry” című szakirodalmi forrás mutat be (3. kiadás, Macmillan, New York, 1985, 550–558. old.). Az öngyorsulást gátló adalékanyagok céljaira megfelelő adduktumok olyanok, amelyek 4–20, célszerűen 4–10 szénatomo-

sak. Ezek a vegyületek tartalmazhatnak egy vagy két telítetlen szén-szén kötést, továbbá lehetnek monociklikusak vagy policiklikusak. Ezen túlmenően kialakíthatók szubsztituált vagy nem szubsztituált szénhidrogénvegyületekként is. A megfelelő szubsztituensek példái: a metil-, az etil-, az n-propil-, az izopropil-, a szek-butil-, a *terc*-butil-, az n-pentil-, a -2-pentil-, a -3-pentil-, a neopentil-, az n-hexil-, a 2-hexil és a fenil. Az adduktumok készítéséhez felhasználható diének példái: az 1,3-butadién, az 1,3-pentadién, a 2-metil-1,3-butadién (az izoprén), az 1,3-hexadién, a 2,4-hexadién, a 2,3-dimetil-1,3-butadién, a 2,4-dimetil-1,3-hexadién, a 2,5-dimetil-2,4-hexadién, a ciklopentadién, a metilciklopentadién, az 1,3-ciklohexadién, az 1,3-cikloheptadién, az 1,3-cikloooktadién. Az adduktumok készítésére alkalmas monoének és diének példái: a szén-monoxid, a kén-dioxid, ciklopentadién, vinil-acetát, akrilsav, dimetil-acetiléndikarboxilát, etilén, metil-vinil-ke-ton, dietil-acetiléndikarboxilát, akrolein, metil-akrilát. A különösen jól alkalmazható Diels–Alder-féle adduktumok között van a dicitlopentadién, a metilciklopentadién dimerje, butadién szulfon, izoprén szulfon, valamint vinilén-karbonát.

A találmány szerinti katalizátorkompozíciók kialakításához a periódusos rendszer VIB, VIIB és VIII oszlopaiból választható fémek legalább egy karboniljét ugyancsak felhasználhatjuk. Különösen jó eredmények érhetőek el a króm, molibdén, vas, volfrám, ruténium, ozmium, rénium és mangán alkalmazásakor. A karbonilvegyületek lehetnek szerves vagy szervetlen anyagok, bennük figyelembe vehetők olyan szubsztituált vagy szubsztituálatlan alifás vagy aromás szerves csoportok, amelyeknél a szubsztituensek a javasolt katalizátorkompozícióval katalizált folyamat szempontjából semlegesek. A szerves csoportokat célszerűen 2–20 szénatomos vegyületek közül választjuk, ide sorolva például a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pentil-, heptil-, fenil- és a benzilcsoportot. Öngyorsulásgátló adalékanyagként az átmeneti fémek karboniljei közül különösen kedvező eredmények voltak elérhetőek a következő vegyületekkel: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, valamint $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Az adalékanyag létrehozható külön-külön a Diels–Alder-féle adduktumokból és az átmeneti fémek, illetve más fémek karboniljaiból, de a találmány célja ugyancsak elérhető akkor is, ha Diels–Alder-féle adduktumot és az említett karbonilok közül legalább egyet tartalmazó katalizátorkompozíciót készítünk.

A találmány szerinti katalizátorkompozícióban lévő, öngyorsulást gátló adalékanyagot, ha átmeneti fémre épülő katalizátort alkalmazunk, a következő mólarányban vesszük a folyamatba: legalább mintegy 0,1:1, de legfeljebb 200:1, de célszerűen a mólarányt a 0,5:1 és 100:1 közötti értéktartományba esően választjuk meg. Az adalékanyag (i) szárazon kikeverhető az impregnált szilícium-dioxid hordozóval, (ii) oldat formájában impregnálással vihető be a szilícium-di-

oxid hordozóba, amelyet előzetesen már a katalizátor prekursor vegyületével átítattunk, (iii) a szilícium-dioxiddal együtt a semleges oldószertől eltérő elektron-donor vegyületbe adagolható, mielőtt vanádium-trihalogenid és az alkalmazott elektron-donor vegyület reakciótermékét a folyamatba vinnénk. Ugyancsak lehetséges megoldás, hogy az adalékanyagot közvetlenül a reaktorba vezetjük be. Bármelyik változatot követjük is, a szilícium-dioxid hordozót előzetesen hőkezeléssel dehidratálni és ezzel aktiválni kell. Az említett megoldások hatékonyabbnak tűnnek, mint az adalékanyag és a szilícium-dioxid hordozóra felvitt vanádium katalizátor szárazon történő kikeverése. A találmány szerinti katalizátorkompozíció létrehozásához felhasznált adalékanyagok minden esetben lényegében vízmentesnek kell lennie. Ugyancsak célszerű megoldásnak bizonyult az, hogy az adalékanyag(ka)t kémiai úton kötjük meg a szilícium-dioxid hordozón, vagyis az adalékanyag és a hordozó molekulái között a fizikai adszorpción túl kémiai úton is megkötjük. Bármilyen eljárást is választunk a katalizátorkompozíció előállításához, ajánlatos azokat a magas hőmérsékleteket elkerülni, amelyeknél az adalékanyag lebomlása bekövetkezhet.

A vanádium alapú katalizátorkompozíció összetevői között célszerűen modifikálószer is használunk, amellyel a szilícium-dioxid hordozó szemcséit átítatjuk. A modifikálószeret BX_3 vagy $\text{AlR}_{(3-a)}\text{X}_a$ általános képletű vegyületek közül választjuk, ahol R jelentése 1–14 szénatomos alkilcsoport, X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom, az R és X jelentésű csoportok külön-külön lehetnek azonosak vagy eltérőek, míg a értéke 0, 1 vagy 2. Az alumíniumot tartalmazó modifikálószer-közül különösen célszerű az alkil-alumínium mono- és dikloridja, ahol az alkilcsoport 1–6 szénatomos, míg a bórtartalmú anyagok esetében igen jó eredmények érhetőek el bór-triklorid alkalmazásával. A modifikálószer-közül különösen előnyösnek bizonyult a dietil-alumínium-klorid. A modifikálószer mennyisége az elektron-donor vegyülethez viszonyítva általában mintegy 0,1–10 mól, célszerűen mintegy 0,2–2,5 mól. Ha modifikálószer felhasználása mellett döntünk, az általában a vanádium-triklorid és az elektron-donor vegyület komplexének részévé válik.

Az ismert polimerizációs eljárások során fluidágyas, folyékony fázisú vagy zagyra épülő technikákat alkalmaznak etilén polimerizálására vagy kopolimerizálására, vagyis a polimerizációs reakció gáz- vagy folyadékfázisban zajlik. A folyadékfázisú polimerizációs reakció ismertetése például Stille „Introduction to Polymer Chemistry” című könyvében (Wiley and Sons, New York, 1982) található meg, míg a fluidágyas eljárás megvalósítására egyebek között az US-A 4 482 687 Isz. szabadalom leírása ad útmutatást. Célszerűen folyamatos fluidágyas eljárást választunk. Ennél az eljárásnál a vanádium komplex vegyületét, a kokatalizátort, a promotort, az etilén monomert és a szükség szerint alkalmazott komonomert folyamatos áramban juttatjuk a reaktoredénybe, ahonnan a kész polietilént szintén folyamatos áramban távolítjuk el. Az így előállított etilén kopolimer sűrűsége széles határok

között változhat, attól függően, hogy az α -olefin komonomer mennyiségét és a komonomer anyagi minőségét miként választjuk meg. Minél nagyobb az α -olefin mólaránya, a sűrűség annál kisebb. Az α -olefin ebben az esetben 3–12 szénatomos vegyületet jelent.

A fluidágyas polimerizációs folyamatot a végtermék összesülését (szinterelését) okozó hőmérséklet alatt folytatjuk le. Az üzemi hőmérséklet-tartomány szokásosan 10–115 °C. A normál működési hőmérsékletek a kívánt sűrűségtől függenek. Ha nagy sűrűségű polietilént kívánunk gyártani, vagyis a mintegy legalább 0,94 g/cm³ sűrűségű végtermék előállítását a cél, a szokásos üzemi hőmérsékletek a mintegy 85–115 °C, célszerűen a kb. 90–100 °C tartományba esnek. A kis sűrűségű polietilének előállításánál, vagyis a mintegy 0,91–0,94 g/cm³ sűrűségű anyag készítése során a 75–90 °C értéktartományból választott normál üzemi hőmérsékleteket választunk, míg az igen kis, tehát a mintegy 0,91 g/cm³ alatti sűrűségű polietilének gyártása során a hozzávetőlegesen 10–80 °C értéktartományba eső hőmérsékletet kell biztosítani. Az igen kis sűrűségű polietilének esetén a reakciókeveréket nagy mennyiségű hordozó gázzal kell felhígítani, hogy elkerüljük a polimerből álló agglomerátumok létrejöttét és ezáltal biztosítsuk a polimerizációs reakció folyamatosságát.

A fluidágyas reaktorban célszerűen legfeljebb hozzávetőlegesen 6,9 MPa nyomást tartunk fenn, adott esetben elegendő a mintegy 0,34 és 2,4 MPa értéktartományba eső nyomások biztosítása.

A polimerlánc lezárására hidrogént használunk, mint ez a polimerizációs reakciók során szokásos. Az etilénhez adagolt hidrogén mennyisége általában mintegy 0,001–2,0 mól az etilén minden móljára számítva.

A javasolt katalizátorkompozícióba bevitt, öngyorsulást gátló adalékanyag felhasználásával az öngyorsulási (a megszaladási) folyamat kialakulása megakadályozható, míg a nagy aktivitású katalizátor hatása, legalábbis a normál üzemeltetési hőmérsékleteken, lényegesen nem romlik le.

A vanádium alapú katalizátor előállítása adott esetben történhet a 4508842 lsz. US szabadalmi leírás szerint, amely azonban csak a katalizátor létrehozását mutatja be, az adalékanyag felhasználására nem utal.

A találmány tárgyát a továbbiakban példák bemutatásával ismertetjük még részletesebben.

1–21. példa

Hordozóra felvitt vanádium alapú katalizátort a szokásos eljárást követve hoztunk létre, mégpedig az alábbiak szerint: szilikagélt 250–800 °C értéktartományba eső hőmérsékleten száraz, semleges gázatomoszférában, például nitrogénatmoszférában 8–16 órán át előaktiváltunk és így lényegében adszorbeált víztől mentes szilícium-dioxid hordozót nyertünk, amelyben a hidroxicsoportok részaránya a felületre vonatkoztatva mintegy 0,7 mmól/g alatt maradt. A szilikagélt frissen desztillált tetrahidrofuránban (THF) eloszlattuk, mégpedig nitrogénatmoszférát tartva fenn. Az így kapott zagyhoz a szilícium-dioxid hordozó minden grammjára olyan mennyiségű VCl₃(THF)₃ képletű

vegyületet adagoltunk, hogy ezek 0,2–0,6 mmól vanádiumot vigyünk be. A keveréket 20–40 percen át homogenizáltuk, majd a THF feleslegét eltávolítottuk. Ha modifikálószerként a dietil-alumínium-klorid bevitele szükséges volt, ezt azután hajtottuk végre, hogy a THF feleslegét eltávolítottuk. Az öngyorsulást gátló adalékanyagot hexánban oldva vittük a folyamatba, a keveréket homogenizáltuk, majd az oldószer eltávolításával szabadon folyó porszerű anyagot nyertünk.

Az alábbi példánál a VCl₃(THF)₃ oldatát az előaktivált szilícium-dioxid hordozó és a THF zagyához kevertük hozzá, majd a szárítást 45 °C hőmérsékleten hajtottuk végre. Az így nyert, szabadon folyó porszerű anyag a katalizátor prekursor anyaga. Ezt az anyagot ezután dietil-alumínium-kloriddal (DEAC) a fentiek szerint kezeltük. Így a VCl₃(THF)₃(DEAC)_{1,5} képlettel leírható katalizátort nyertük. Ezt az 1. és 8. példa kivételével öngyorsulást gátló adalékanyaggal egészítettük ki, mégpedig a táblázatban A, B és C jelű módszerrel, amelyek a következőket jelentik:

A: az adalékanyagot külön összetevőként a reaktoredénybe adagoltuk;

B: az adalékanyagot a katalizátorral szárazon kikevertük; és

C: a szilícium-dioxid hordozót a katalizátor prekursor anyagával és a dietil-alumínium-kloriddal egyidejűleg az adalékanyaggal szintén impregnáltuk. Ennek során az adalékanyagot hexánban vagy metil-kloridban feloldottuk és az oldatot a katalizátorhoz adva a keveréket 30 percen át homogenizáltuk. Ezt követően az oldószert eltávolítottuk és így szabadon folyó port kaptunk.

A katalizátort, az adalékanyagot (amelyet a fenti A, B, C lehetőségek egyike szerint készítettünk elő) a trietil-alumínium-klorid kokatalizátort és a promotort, amely fluor-triklór-metán volt (kivéve a 7. példát, ahol 1,1,1-triklór-etánt használtunk) olyan reaktorba adagoltuk, amely 600 ml hexánt tartalmazott. Mintegy 0,05 mmól vanádiumot biztosító katalizátortöltetet juttatunk a reaktorba, miközben a vanádium ekvivalens mennyiségére mind a kokatalizátorból, mind a promotorból 40 ekvivalenst használtunk fel.

Minden példánál kétszer hajtottunk végre 30 perces futtatást. Az elsőt 85 °C hőmérsékleten, vagyis a találmány szerinti katalizátorkompozíció normál üzemeltetési hőmérsékletén belüli viszonyok mellett hajtottuk végre, amikor is a reaktort először etilénrel töltöttük fel, 6,9 kPa nyomáson hidrogént adtunk be és a reaktoredényt 1,1 MPa nyomásra telítettük. A második futtatást 125 °C hőmérsékleten, vagyis az adott katalizátor esetén már öngyorsulással jellemzett értéktartományban hajtottuk végre, aminek során a kokatalizátort és a promotort a reaktoredénybe lényegében akkor adagoltuk, amikor annak hőmérséklete hozzávetőlegesen 120 °C értéket ért el. A hidrogént 60 °C hőmérsékleten vezettük be.

A különböző paramétereket, változókat és az eredményeket a II. és III. táblázat mutatja be. A táblázatokkal kapcsolatos megjegyzések a következők:

- a) jelölések:
 1. THF = tetrahidrofuran;
 2. DEAC = dietil-alumínium-klorid;
 3. adalékanyag = a találmány szerinti katalizátor-kompozícióban lévő öngyorsulásgátló összetevő;
 4. adalékanyag/V = az adalékanyag mólaránya a vanádiumhoz viszonyítva;
 b) végrehajtási és értékelési feltételek:
 5. bevétel módja = a fentiekben meghatározott A, B, C módszerek egyike;
 6. a katalizátorkompozíció aktivitását az etilén 690 kPa túlnyomása mellett g-polietilén/mmól-vanádium arányszám megállapításával jellemeztük;
 7. a %-os változás az egyes példákban az aktivitás

megváltozását jelenti az adalékanyag nélküli és az adalékanyag bevitelével létrehozott katalizátor alkalmazása mellett. Ennek során a 2–7. példákban az 1. példára, a 9–21. példákban a 8. példára vonatkoztatva adtuk meg az összehasonlítási eredményeket;

8. az 1–7. példákban a katalizátort, a kokatalizátort, a promotort és az öngyorsulásgátló adalékanyagot (2–7. példa) külön összetevőként közvetlenül a reaktoredénybe adagoltuk. Ezzel szemben a 8–21. példákban először összekevertük a katalizátort a kokatalizátorral és a promotorral, illetve (9–21. példa) az öngyorsulásgátló adalékanyaggal, mégpedig egy kis edényben, majd a keveréket juttattuk be a reaktoredénybe;

II. táblázat

Példa	Adalékanyag	Az adalékanyag és a vanádium mólaránya	A bevétel módja	Az aktivitás			
				értéke		% -os változása	
				85 °C	125 °C	85 °C	125 °C
				hőmérsékleten			
1	(ismert kompozíció)	–	–	1044	1077	–	–
2	diciklopentadién	20	A	1095	751	+5	–30
3	diciklopentadién	40	A	1370	453	+31	–58
4	diciklopentadién	160	A	1116	270	+7	–75
5	butadién szulfon	5	B	578	177	–45	–84
6	butadién szulfon	4	B	568	65	–46	–94
7	butadién szulfon	5	B	1470	668	+41	–38

III. táblázat

Példa	Adalékanyag	Az adalékanyag és a vanádium mólaránya	A bevétel módja	Az aktivitás			
				értéke		% -os változása	
				85 °C	125 °C	85 °C	125 °C
				hőmérsékleten			
8	(ismert kompozíció)	–	–	748	1473	–	–
9	Cr(CO) ₆	1	A	739	495	–1	–66
10	Mo(CO) ₆	0,5	A	713	511	–5	–65
11	Mo(CO) ₆	1	A	956	422	+28	–71
12	Mo(CO) ₆	2	A	741	328	–1	–78
13	Mo(CO) ₆	1	B	835	966	+12	–34
14	Mo(CO) ₆	1	C	910	934	+20	–34
15	W(CO) ₆	1	A	677	837	–10	–43
16	Fe(CO) ₅	1	A	766	405	+2	–73
17	C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ l	1	A	430	417	–43	–72
18	C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃	1	A	704	372	–6	–75
19	C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃	1	C	733	439	–2	–70
20	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ Cr(CO) ₃	1	C	970	905	+30	–39
21	C ₅ H ₅ NHCH ₃ Cr(CO) ₃	1	C	780	812	+4	–49

9. az ellenőrző példák (ahol nem használtunk öngyorsulásgátló adalékanyagot) abban különböznek egymástól, hogy amikor a hőmérséklet 85 °C-ról 125 °C-ra emelkedett, az 1. példánál az aktivitás lényegében nem változott, míg a 8. példánál ugyanilyen hőmérsékletváltozás mellett az aktivitás értéke nagyjából kétszeresére növekedett. A katalizátorok viselkedésében megfigyelhető különbséget minden bizonnyal a 8. pont szerint különböző beviteli módok indokolják.

22–27. példa

A fentiekben leírt összetételű, szilárd halmazállapotú katalizátort kokatalizátorral (trietil-alumínium-kloriddal), promotórral (CHCl₃) és öngyorsulásgátló adalékanyagként diciklopentadiénnel együtt alkalmaztuk etilén és 1-hexán fluidágyas reaktorrendszerben történő polimerizálásához, amikor is lényegében a 4482687 Isz. US szabadalmi leírás szerinti eljárást valósítottuk meg.

Minden polimerizációs reakciónál a szilárd katalizátort folyamatosan juttatuk a polimerizációs reaktorba, mégpedig a kokatalizátorral, a promotórral és az öngyorsulásgátló adalékanyaggal együtt.

A hidrogént a reaktorba láncátvivő ágensként adagoltuk, hogy ezzel szabályozzuk a kapott polimer átlagos molekulatömegét. A nitrogént arra használtuk, hogy a reaktoredény belső teljes nyomását a kívánt értéken tartjuk.

A IV. táblázat az alkalmazott katalizátorkompozíció összetételét és a reakciófeltételeket mutatja be. Az V. táblázat ezzel szemben két ellenőrző kísérlet mellett (22. és 23. példa), amikor is a reaktoredénybe öngyorsulásgátló adalékanyagot nem vittünk be, négy olyan további kísérletet (24–27. példa) mutat be, amikor is azt vizsgáltuk, hogy az öngyorsulásgátló adalékanyag jelenlétében a katalizátor aktivitása milyen mértékben változik a hőmérséklettel. A 22. és 23. példa megvalósításával összehasonlítási adatokat nyertünk arra vonatkozóan, hogy a gyantában eloszlott katalizátor aktivitása az adalékanyag nélkül hogyan változik.

A 24–27. példák végrehajtása során azt tapasztaltuk, hogy az öngyorsulásgátló adalékanyag a katalizátorkompozíció normál üzemelési hőmérsékletein belül a polimerizációs reakció lefutására stabilizáló hatással van.

IV. táblázat

Katalizátor	Reakciófeltétel	Jellemző
Hordozó: szilikagél	Hőmérséklet, °C	90–110
Prekurzor: VCl ₃ /THF	Teljes nyomás, MPa	2,1718
Modifikálószer: DEAC	C ₂ H ₄ parciális nyomása, MPa	1,586
Modifikálószer/vanádium	N ₂ parciális nyomása, kPa	552
mólarány: 1,78	H ₂ parciális nyomása, kPa	25,5–40,0

Katalizátor	Reakciófeltétel	Jellemző
Kokatalizátor: TEAL	Komonomer	1-hexén
Promotor: CHCl ₃	Komonomer/C ₂ H ₄ mólarány	0,004–0,017
Al/V mólarány: 24	H ₂ /C ₂ H ₄ mólarány	0,016–0,025
Promotor/vanádium mólarány: 24	Benntartózkodási idő, óra	4
	Öngyorsulásgátló adalékanyag	diciklopentadién
	Adalékanyag/vanádium mólarány	5,0–11,0

V. táblázat

Példa	Diciklopentadién és vanádium aránya (mólarány)	Hőmérséklet, °C	Vanádium részaránya a műgyantában, ppm	Megjegyzés (megfigyelt hatás)
22	0	90	7,4	–
23	0	105	2,5	–
24	8,0	90	6,5	stabilabb üzemelés
25	7,8	100	6,0	stabilabb üzemelés
26	11,2	110	6,0	stabilabb üzemelés
27	5,0	110	6,9	stabilabb üzemelés

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Katalizátorkompozíció olefinek polimerizálásához, amely a periódusos rendszer IVB vagy VB csoportjába tartozó, legalább egy átmeneti fém katalitikus prekurzorvegyületét és kokatalizátort, továbbá adott esetben elektrononort, szervesen hordozót és/vagy modifikálószer tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a prekurzorvegyületben lévő átmeneti fémhez viszonyítva 0,1:1 és 200:1 közötti mólarányban legalább egy Diels–Alder-féle adduktumot és/vagy legalább egy, a periódusos rendszer VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó átmeneti fém karbonilját tartalmazza.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag mólaránya az átmeneti fémhez viszonyítva 0,5:1 és 100:1 között van.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag 4–20 szénatomos Diels–Alder-féle adduktum.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katali-

zátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag monociklikus vagy policiklikus vegyületet alkotó Diels–Alder-féle adduktum.

5. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag szulfonvegyületet alkotó Diels–Alder-féle adduktum.

6. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag karbonátvegyületet alkotó Diels–Alder-féle adduktum.

7. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag policiklikus vegyületet alkotó Diels–Alder-féle adduktum.

8. A 7. igénypont szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag diciklopentadién.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag molibdén, volfrám, króm vagy vas karbonilvegyülete.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag szemcsés készítmény.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus prekursorvegyület vanádiumvegyület és a vanádiumvegyület oldó folyékony szerves Lewis-bázis, mint elektrondonor reakcióterméke, amely szilícium-dioxid hordozóban van elosztatva, továbbá hogy szénhidrogén-alumínium kokatalizátort és halogénezett vagy perhalogénezett szénhidrogén promotort tartalmaz.

12. A 11. igénypont szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a Lewis-bázis alifás vagy aromás karbonsav alkilésztere, alifás keton, alifás amin, alifás alkohol, alkil- vagy cikloalkil-éter, vagy ezek keveréke.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy BX_3 vagy $AlR_{(3-n)}X_n$ általános képletű vegyülettel meghatározott modifikálószer tartalmaz, ahol R jelentése 1–14 szénatomos alkilcsoport, X jelentése klór-, bróm- vagy jód-atom, minden R és X jelentésű összetevő azonos vagy különböző, továbbá a értéke 0, 1 vagy 2.

14. A 11–13. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a kokatalizátor triizobutil-alumínium.

15. A 11–13. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a kokatalizátor trihexil-alumínium.

16. A 11–13. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a kokatalizátor trietil-alumínium.

17. A 11–16. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a promotor CH_3CCl_3 , $CHCl_3$, vagy CFC_3 összetételű vegyület.

18. A 11–17. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a modifikálószer dietil-alumínium-klorid.

19. A 11–18. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az elektrondonor minden móljára 0,1–10 mól modifikálószer tartalmaz.

20. A 19. igénypont szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az elektrondonor minden móljára 0,2–2,5 mól modifikálószer tartalmaz.

21. A 11–20. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíció, *azzal jellemezve*, hogy az adalékanyag a reakciótermékkel impregnált szilícium-dioxid hordozóban van elosztatva.

22. Eljárás olefinek polimerizációjára, amikor is etilént és szükség szerint egy vagy több olefin komonomert katalizátorral érintkezésbe hozunk, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként az 1–21. igénypontok bármelyike szerinti katalizátorkompozíciót használunk.