

KATALIZÁTOR-KOMPONENSEK ÉS AZOKBÓL KAPOTT KATALIZÁTOROK OLEFINEK POLIMERIZÁLÁSÁHOZ, ELJÁRÁS A KATALIZÁTOR-KOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS OLEFINEK POLIMERIZÁLÁSÁRA, VALAMINT A POLIMERIZÁLÁSSAL ELŐÁLLÍTHATÓ TERMÉKEK

K i v o n a t

A találmány olefinek polimerizálásához felhasználható katalizátorkomponensekre és azokból kapott katalizátorokra, a katalizátorkomponensek előállítására alkalmas eljárásra és olefinek polimerizálására, valamint a polimerizálással előállítható termékekre vonatkozik.

A találmány szerinti, titánt, magnéziumot, klórt és adott esetben OR csoportokat tartalmazó katalizátorkomponensek BET-módszerrel meghatározott fajlagos felülete kisebb, mint $100 \text{ m}^2/\text{g}$,

- higanyos módszerrel meghatározott teljes pórustérfogatuk nagyobb, mint $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, és

- olyan a pórusugár-eloszlásuk, hogy a teljes pórustérfogat legalább 45%-a legfeljebb $0,1 \mu\text{m}$ sugarú pórusokból tevődik össze.

Ezeket a katalizátorkomponenseket úgy állítják elő, hogy egy $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ általános képletű vegyületet egy titánvegyülettel reagáltatnak; az így előállított terméket alumínium-alkil-vegyülettel reagáltatják, és az így kapott terméket ismét egy titánvegyülettel reagáltatják.

A találmány szerinti katalizátorok egy alumínium-alkil-vegyület és egy találmány szerinti katalizátorkomponens reakciótermékéből állnak, és olyan olefinek polimerizálásához használhatók fel, amelyek $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletében R jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogéngyök.

jellemző olme aduce: 9
P. Smi

P 0 2 0 0 5 1 6

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



A1

KATALIZÁTOR-KOMPONENSEK ÉS AZOKBÓL KAPOTT KATALIZÁTOROK OLEFINEK POLIMERIZÁLÁSÁHOZ, ELJÁRÁS A KATALIZÁTOR-KOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS OLEFINEK POLIMERIZÁLÁSÁRA, VALAMINT A POLIMERIZÁLÁSSAL ELŐÁLLÍTHATÓ TERMÉKEK

A találmány olefinek polimerizálásához felhasználható katalizátorkomponensekre és azokból kapott katalizátorokra, a katalizátorkomponensek előállítására és olefinek polimerizálására, valamint a polimerizálással előállítható termékekre vonatkozik. A találmány szerinti katalizátorkomponenseket olyan olefinek polimerizálásához lehet felhasználni, amelyek $CH_2=CHR$ általános képletében R jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogényök. A találmány mindenekelőtt olyan katalizátorkomponensekre és a belőlük előállított katalizátorokra vonatkozik, amelyek széles molekulatömeg-eloszlású (MWD) etilénhomopolimerek és etilénkopolimerek gyártásához használhatók fel.

A találmány mindenekelőtt titánt, magnéziumot és halogént tartalmazó, gömb alakú és különleges felületi tulajdonságokkal rendelkező, szilárd katalizátorkomponensekre vonatkozik. A találmány tárgyát képező eljárással olyan etilénhomopolimereket és etilénkopolimereket lehet előállítani, amelyekre jellemző a folyási mutatószámok arányának (F/E) a nagy értéke. A folyási mutatószámok aránya az ASTM D-1238. sz. szabvány szerint 190 °C-on 20 kg-os terhelés esetén mért folyási mutatószám (F) és a 2,16 kg-os terhelés esetén mért folyási mutatószám (E) hányadosa. Az F/E arányt a molekulatömeg-eloszlás szélességére jellemző mutatószámnak tekintik.

A molekulatömeg-eloszlás az etilén(ko)polimerek különösen fontos jellemzője, minthogy befolyásolja mind a reológiai viselkedést – így tehát az ömledék feldolgozhatóságát –, mind a végső mechani-

94081-6643A-PT/tm

ibm

2002 APR. 15

kai tulajdonságokat. Nagy sebességű extrudálással és fúvással előnyösen dolgozhatók fel azok a poliolefinok, amelyek széles molekulatömeg-eloszlásúak, különösen abban az esetben, ha ez a tulajdonságuk viszonylag nagy átlagos molekulatömeggel párosul. A szűk molekulatömeg-eloszlás az említett műveleteknél alkalmazott körülmények között ömledéktöréshez vezethet. Számos eljárást fejlesztettek már ki, hogy megpróbáljanak előállítani az igények kielégítésére olyan poliolefinokat, amelyek az említett tulajdonsággal rendelkeznek.

A kifejlesztett eljárások egyike az a többlépéses eljárás, amely szerint az egyes lépésekben eltérő molekulatömegű polimerfrakciókat állítanak elő, majd ezt követően különböző hosszúságú makromolekulákat képeznek a katalizátorrészecskéken.

A molekulatömeg szabályozását minden egyes lépésben meg lehet valósítani különböző módszerekkel, például olyan módon, hogy a polimerizálási körülményeket vagy a katalizátorrendszert minden egyes lépésben megváltoztatják vagy molekulatömeg-szabályozó adalékot alkalmaznak. Hidrogénnel végzett szabályozást célszerű alkalmazni akár oldatban, akár gázfázisban.

Az ilyen típusú eljárásokkal kapcsolatban rendszerint felmerül az a nehézség, hogy a két lépésben alkalmazott eltérő polimerizálási körülmények miatt nem eléggé homogén termékek keletkeznek, különösen olyan esetekben, ha nagyon széles a molekulatömeg-eloszlás. Valóban nehéz olyan nagy – például 100-at meghaladó – F/E-aránnyal rendelkező termékeket előállítani, amelyekből az átalakítási eljárások során olyan termékek keletkeznek, amelyekben kevés meg nem ömlött részecske van jelen (gélek). Ennek a nehézségnek a kiküszöbölése vagy a csökkentése céljából fontos lenne olyan katalizátor kidolgozása, amellyel széles molekulatömeg-eloszlású polime-

reket egyetlen polimerizálási lépésben is elő lehet állítani. Ez még szélesebb molekulatömeg-eloszlású polimerekre vonatkozó igények esetén is lehetővé tenné, hogy az egymást követő polimerizálási lépésekben kevésbé eltérő polimerizálási körülményeket lehessen alkalmazni és ennek eredményeként végül homogénebb termékeket lehessen előállítani.

A 119 963 sz. európai közrebocsátási iratban olyan katalizátor-komponenseket ismertetnek, amelyeket titán-halogenid és olyan, 1,5-20%-nyi maradék hidroxilcsoportot tartalmazó, magnézium-klorid alapú hordozóanyagok reagáltatásával állítanak elő, amelyeket $MgCl_2 \cdot EtOH$ -oldatok porlasztva szárításával készíteneik. A reakció során a titán-halogenid és a hordozóanyagban levő magnézium-klorid tömegarányát 0,001 és 2 között kell tartani. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni, hogy bár a polimerizálási eljárás eltérő körülmények között végrehajtott két polimerizálási lépésből áll, az előállított katalizátorok nem képesek széles molekulatömeg-eloszlású polimereket szolgáltatni, mert azok nyírásérzékenysége (vagyis a 190 °C-on 20 kg terhelés mellett mért folyási mutatószámuk és az ugyancsak 190 °C-on 2,16 kg terhelés mellett mért folyási mutatószámuk hányadosa) körülbelül 25 (4. és 5., valamint 8. és 9. példa).

Ráadásul az ebben a közrebocsátási iratban ismertetett katalizátorokat minden esetben szuszpenziós polimerizálási eljárások megvalósításához használják fel, és a gázfázisú polimerizálásról szó sem esik. Az utóbb említett eljárás napjainkban közkedvelt, ami az előállított termékek jó minőségének és az alacsony üzemi költségeknek egyaránt tulajdonítható. Kívánatos lenne tehát kifejleszteni olyan katalizátort, amely alkalmas lenne széles molekulatömeg-eloszlású polimerek előállítására és ugyanakkor rendelkezne azokkal a



szükséges tulajdonságokkal, amelyek lehetővé tennék a gázfázisú polimerizálási eljárások keretében való alkalmazását.

A 601 525 sz. európai közrebocsátási iratban ismertetett katalizátorok bizonyos esetekben képesek arra, hogy lehetővé tegyék széles molekulatömeg-eloszlású etilénpolimerek előállítását. A közrebocsátási iratban 120-as F/E-hányadosokat közölnek. Ezekre a katalizátorokra, amelyeket titánvegyület és előzőleg mind fizikai, mind kémiai alkoholmentesítésnek alávetett, $MgCl_2 \cdot EtOH$ képletű adduktum reagáltatásával állítanak elő, az jellemző, hogy a higanyos módszerrel mért teljes pórustérfogatuk meghaladja a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ -t, a BET-módszerrel mért fajlagos felületük pedig kisebb, mint $70 \text{ m}^2/\text{g}$. A póruseloszlás is különösen jellegzetes mindenekelőtt azért, mert a leírásban részletesen ismertetett katalizátorok pórustérfogatának legalább 50%-át $0,125 \mu\text{m}$ -nél nagyobb sugarú pórusok teszik ki. Bár a molekulatömeg-eloszlás szélessége bizonyos esetekben érdeklődésre tarthat számot, az előállított polimerek térfogattömege viszonylag kicsi, és ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a képződött polimerek nem teljesen szabályos alakúak, aminek viszont az az oka, hogy a katalizátor nem viselkedik megfelelően a polimerizálás során. Így tehát továbbra is nagy szükség van olyan szilárd katalizátorkomponensre, amely képes jó teljesítményre gázfázisú polimerizálási eljárások keretében (mindenekelőtt képes elősegíteni nagy térfogattömegű polimerek előállítását) és ugyanakkor nagyon széles molekulatömeg-eloszlású polimereket tud szolgáltatni.

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a fent említett igényeket kielégítik olyan katalizátorkomponensek, amelyekre az jellemző, hogy Ti-t, Mg-ot és Cl-t tartalmaznak és a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- a BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületük kisebb,

mint $100 \text{ m}^2/\text{g}$,

- a higanyos módszerrel meghatározott teljes pórustérfogatuk nagyobb, mint $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ és

- olyan a pórusugár-eloszlásuk, hogy a teljes pórustérfogat legalább 45%-a legfeljebb $0,1 \mu\text{m}$ sugarú pórusok térfogatából tevődik össze.

A találmány szerinti katalizátorkomponensek aktív formájú magnézium-klorid-hordozón előnyös esetben olyan titánvegyületeket tartalmaznak, amelyek legalább egy titán-halogén-kötéssel rendelkeznek. A katalizátorkomponensek tartalmazhatnak halogénatomtól eltérő csoportokat is, amelyek mennyisége egy mól titánra számítva minden esetben kisebb, mint $0,5$ mól, előnyös esetben kisebb, mint $0,3$ mól.

A teljes pórustérfogat általában $0,35-1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, többnyire $0,38-0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A legfeljebb $1 \mu\text{m}$ sugarú pórusokból összetevődő pórustérfogat rendszerint $0,3-1 \text{ cm}^3/\text{g}$, többnyire $0,34-0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. A teljes pórustérfogat nagyságát figyelembe véve az $1 \mu\text{m}$ -nál nagyobb sugarú pórusok térfogatából összetevődő pórustérfogat nagysága elég korlátozott. Ennek a porozitásnak a teljes pórustérfogatra vonatkoztatott mértéke rendszerint kisebb, mint 25%, legtöbb esetben kisebb, mint 15%.

A BET-módszerrel mért fajlagos felület előnyös esetben kisebb, mint $80 \text{ m}^2/\text{g}$, a legtöbb esetben $30-70 \text{ m}^2/\text{g}$. A BET-módszerrel mért pórustérfogat általában $0,1-0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, előnyös esetben $0,15-0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A találmány szerinti katalizátorok – amint már említettük – sajátos pórusugár-eloszlást mutatnak, amely szerint a teljes pórustérfogat legalább 45%-a legfeljebb $0,1 \mu\text{m}$ sugarú pórusok térfo-



gatából tevődik össze. A legfeljebb $0,1 \mu\text{m}$ sugarú pórusok előnyös esetben a teljes pórustérfogat több, mint 50%-át, a legtöbb esetben több, mint 65%-át teszik ki. Ha csak a legfeljebb $1 \mu\text{m}$ sugarú pórusoknak tulajdonítható pórustérfogatot vesszük figyelembe, a legfeljebb $0,1 \mu\text{m}$ sugarú pórusoknak tulajdonítható pórustérfogat százalékos értéke még nagyobb, általában meghaladja a 60%-ot, előnyös esetben a 70%-ot, különösen előnyös esetben pedig a 80%-ot.

Ez a sajátságos pórusméret-eloszlás tükröződik az átlagos pórusradius értékében is. A találmány szerinti katalizátorkomponensek esetében a legfeljebb $1 \mu\text{m}$ sugarú pórusokból összetevődő pórustérfogatra számított átlagos pórusradius értéke kisebb, mint $0,09 \mu\text{m}$, előnyös esetben kisebb, mint $0,08 \mu\text{m}$, még előnyösebb esetben kisebb, mint $0,07 \mu\text{m}$.

A szilárd katalizátorkomponensek részecskéi gyakorlatilag gömb alakúak, és átlagos átmérőjük $5-150 \mu\text{m}$. Az, hogy a részecskék gyakorlatilag gömb alakúak, azt jelenti, hogy legnagyobb mértani tengelyük és legkisebb mértani tengelyük hányadosa legfeljebb $1,5$, előnyös esetben kisebb, mint $1,3$.

Az aktív formájú magnézium-kloridot röntgensugárspektrumuk alapján azonosítjuk, amelyben a nemaktív klorid spektrumában jellemzően megjelenő intenzív diffrakciós vonal (rácstávolság: $2,56 \text{ \AA}$) elhalványodik és olyan mértékben kiszélesedik, hogy teljesen vagy részlegesen összeolvad a $2,95 \times 10^{-10} \text{ m}$ rácstávolságban (d) jelentkező reflexiós vonallal. Ha az összeolvadás teljes, a létrejött egyetlen széles csúcsnak az intenzitásmaximuma a legintenzívebb vonalénál kisebb szögek felé van eltolódva.

A találmány szerinti katalizátorkomponensek tartalmazhatnak elektrondonor vegyületet (belső donort) is, amely például valamilyen éter, észter, amin vagy keton lehet. Ilyen vegyületre akkor van szük-

ség, ha a katalizátorkomponenst olefinek – például propilén, 1-butén vagy 4-metil-pent-1-én – sztereoreguláris (ko)polimerizálásához használjuk fel. A belső elektrondonor vegyületet mindenekelőtt a polikarbonsavak – így például a ftálsav és a maleinsav – alkil-, cikloalkil- és aril-éterei, valamint –észterei közül lehet kiválasztani. Különösen jó eredménnyel alkalmazható az n-butil-ftalát, a diizobutil-ftalát és a di(n-oktil)-ftalát.

További előnyösen alkalmazható elektrondonor vegyületek azok az 1,3-diéterek, amelyek (I) általános képletében

– R^I és R^{II} jelentése – egymástól függetlenül – 1-18 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport és

– R^{III} és R^{IV} jelentése – egymástól függetlenül – 1-4 szénatomos alkilcsoport.

Az elektrondonor vegyület általában a magnéziumra vonatkoztatott (1:4)-(1:20) molaránynak megfelelő mennyiségben van jelen.

Az előnyösen alkalmazható titánvegyületek körét a $Ti(OR^V)_nX_{y-n}$ általános képlettel adjuk meg, amelyben

– n a határértékeket is beleértve 0 és 0,5 közötti szám;

– y a titán vegyértéke;

– R^V jelentése 2-8 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport és

– X jelentése halogénatom.

R^V elsősorban n-butil-csoport, izobutilcsoport, 2-etil-hexil-csoport, n-oktil-csoport és fenilcsoport lehet. X jelentése előnyös esetben klóratom.

Abban az esetben, ha $y = 4$, n értéke előnyös esetben 0 és 0,02 között, abban az esetben pedig, ha $y = 3$, n értéke előnyös esetben 0 és 0,015 között van.

A találmány szerinti gömb alakú katalizátorkomponensek előállítására alkalmas eljárást a következő lépésekben valósítjuk meg:

- (a) egy $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletű vegyületet – az $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletben $0,3 \leq m \leq 1,7$, és R^{VI} jelentése 1-12 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport – olyan titánvegyülettel reagáltatunk, amelynek $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{V}})_n\text{X}_{y-n}$ általános képletében n jelentése 0-tól 0,5-ig terjedő szám, y jelentése a titán vegyértéke, X jelentése halogénatom, és R^{V} jelentése 2-8 szénatomos alkilcsoport;
- (b) az (a) lépésben előállított terméket alumínium-alkil-vegyülettel reagáltatjuk, és
- (c) a (b) lépésben előállított terméket olyan titánvegyülettel reagáltatjuk, amelynek általános képlete megegyezik a fenti (a) bekezdés szerintivel.

Az $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy hőközléssel alkoholt vonunk el olyan adduktumokból, amelyek $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletében p jelentése legalább 2, előnyös esetben 2,5 és 3,5 közötti szám. Különösen előnyös olyan adduktokat felhasználni, amelyeknek az R^{VI} szubsztituense etilcsoport.

A gömb alakú adduktumokat megömlesztett adduktumokból készítjük, amelyeket cseppfolyós szénhidrogénben emulgeálunk, majd hirtelen hűtéssel megszilárdítunk. Ilyen gömb alakú adduktumok előállítására tipikusan alkalmas eljárásokat ismertetnek például a 4 469 648 sz. és a 4 399 054 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban, valamint a 98/44009 sz. nemzetközi közrebozsátási iratban. A gömbszemcsék kialakítására alkalmas másik eljárás-



rás a permetezéses hűtés, amelyet például az 5 100 849 sz. és a 4 829 034 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetnek. Amint már említettük, az így előállított adduktumokból hőközléssel 50-150 °C-on addig vonunk el alkoholt, amíg az alkoholtartalom 1 mól magnézium-dikloridra számítva 2 mól alá – előnyös esetben 0,3-1,7 mólra – nem csökken.

Az (a) lépésben lejátszódó reakció során a Ti/Mg molarány legalább sztöchiometrikus, előnyös esetben nagyobb, mint 3. A titánvegyületet még előnyösebb nagy feleslegben alkalmazni. Titánvegyületként előnyösen alkalmazhatók a titán-tetrahalogenidok, mindegyiknél a titán-tetraklorid. A titánvegyülettel való reagáltatást megvalósíthatjuk olyan módon, hogy $MgCl_2 \cdot mR^{VI}OH$ általános képletű vegyületet – rendszerint 0 °C-on – hideg titán-tetrakloridban szuszpendálunk, majd az így kapott elegyet 80-140 °C-ra melegítjük és 0,5-2 óra hosszat ezen a hőmérsékleten tartjuk. A titánvegyület feleslegét magas hőmérsékleten szűréssel vagy ülepítéssel és szivornyázással eltávolítjuk. Abban az esetben, ha a titánvegyület szilárd – mint például a titán-triklorid –, a kiindulási adduktömlékben feloldva vihetjük fel a magnézium-halogenid-hordozóra.

Az (a) lépésben kapott terméket ezt követően a (b) lépésben alumínium-alkil-vegyülettel reagáltatjuk. Az alumínium-alkil-vegyület előnyös esetben olyan vegyület, amelynek $R^{VII}_zAlX_{3-z}$ általános képletében R^{VII} jelentése 1-20 szénatomos szénhidrogéncsoport, z jelentése – a határértékeket is beleértve – 1 és 3 közötti egész szám, X jelentése pedig halogénatom, előnyös esetben klóratom. Különösen előnyös trialkil-alumínium-vegyületeket, például trietil-alumíniumot, triizobutil-alumíniumot, tri-(n-butil)-alumíniumot, tri-(n-hexil)-alumíniumot, tri-(n-oktil)-alumíniumot és trisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumíniumot alkalmazni. Mindenekelőtt előnyös a trisz(2,4,4-trimetil-



-pentil)-alumínium felhasználása. Lehet trialkil-alumínium-vegyületek alkil-alumínium-halogenidekkel, alkil-alumínium-hidridekkel vagy alkil-alumínium-szeszvikloridokkal alkotott keverékeit – például $AlEt_2Cl$ és $Al_2Et_3Cl_3$ keverékét – is alkalmazni.

Az alumínium-alkil-vegyületet az (a) lépésben keletkezett termékkel szénhidrogén oldószerben, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ és $130\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten lehet reagáltatni. A reakciót előnyös $40\text{ }^\circ\text{C}$ és $110\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten lejátszatni. Az alumínium-alkil-vegyület és az (a) lépésben keletkezett termék molaránya nem különösebben meghatározó tényező. Az alumínium-alkil-vegyületet az (a) vegyületben eredetileg jelen levő alkohol 1 móljára számítva rendszerint 0,01-100 mól mennyiségben lehet alkalmazni.

A harmadik lépésben a (b) lépésben keletkezett szilárd terméket tovább reagáltatjuk olyan titánvegyülettel, amelynek $Ti(OR^V)_nX_{y-n}$ általános képletében n , R^V , X és y jelentése a már megadott. Az ebben a lépésben és az első lépésben alkalmazott titánvegyületek és reakciókörülmények azonosak és eltérőek egyaránt lehetnek. A két reakciólépésben általában előnyös ugyanazt a titánvegyületet és ugyanazokat a reakciókörülményeket alkalmazni.

A találmány szerinti katalizátorkomponensek alumínium-alkil-vegyületekkel reagáltatva katalizátorokat képeznek, amelyek felhasználhatók olyan α -olefinek polimerizálásához, amelyek $CH_2=CHR^{VIII}$ általános képletében R^{VIII} jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogéngyök. Alumínium-alkil-vegyületeként különösen alumínium-trialkil-vegyületeket, például alumínium-trimetilt, alumínium-trietilt, alumínium-tri(n-butil)-t és alumínium-triizobutilt előnyös felhasználni. Az Al/Ti-hányados nagyobb, mint 1, általában 20-800.

α -Olefinek – például propilén és 1-butén – sztereoreguláris po-

limerizálása esetén a katalizátor készítéséhez rendszerint elektron-donor vegyületet (külső donort) is felhasználunk, amely azonos lehet a belső donorként alkalmazott vegyülettel, de el is térhet attól. Abban az esetben, ha a belső donor polikarbonsav-észter – mindenekelőtt ftalát –, a külső donort előnyös olyan, legalább egy Si-OR-kötést tartalmazó szilánvegyületek közül kiválasztani, amelyek R^{IX}_4 .
 $nSi(OR^X)_n$ általános képletében R^{IX} jelentése 1-18 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport, R^X jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, n jelentése pedig – a határértékeket is beleértve – 1 és 3 közötti szám. Ilyen szilánvegyületekre példaként megemlíjtük a metil-ciklohexil-dimetoxi-szilánt, a difenil-dimetoxi-szilánt, a metil-(t-butil)-dimetoxi-szilánt és a diciklo-pentil-dimetoxi-szilánt. Előnyösen lehet alkalmazni a korábban megadott képletű 1,3-diétereket is. Abban az esetben, ha a belső donor ezeknek a diétereknek valamelyike, el lehet kerülni külső donor alkalmazását, mert a katalizátor már elég sztereospecifikus. A találmány szerinti, gömb alakú katalizátorkomponenseket és az azokból készített katalizátorokat fel lehet használni az olefinpolimerek számos típusának előállításához.

Így például elő lehet állítani

- nagysűrűségű etilénpolimereket (HDPE, a sűrűségük nagyobb, mint $0,940 \text{ g/cm}^3$), amelyek etilénhomopolimerekből és etilén-3-12 szénatomos α -olefinekkel alkotott kopolimerjeiből állnak;

- lineáris kissűrűségű polietiléneket (LLDPE, a sűrűségük kisebb, mint $0,940 \text{ g/cm}^3$) és nagyon kis sűrűségű, valamint ultra kis sűrűségű polietiléneket (VLDPE és ULDPE, a sűrűségük kisebb, mint $0,920 \text{ g/cm}^3$, elérheti a $0,880 \text{ g/cm}^3$ -t is), amelyek etilén olyan, egy vagy több 3-12 szénatomos α -olefinnel képzett kopolimerjeiből állnak, amelyekben az etilénből származó egységek molaránya meghaladja a 80%-ot;

- etilénből és propilénből felépülő elasztomer kopolimereket, valamint etilénből, propilénből és kisebb mennyiségi arányokban alkalmazott diénből felépülő elasztomer terpolimereket, amelyekben az etilénből származó egységek részaránya körülbelül 30-70 tömeg%;
- izotaktikus polipropiléneket, valamint propilénből és etilénből és/vagy más α -olefinekből felépülő kristályos kopolimereket, amelyekben a propilénből származó egységek részaránya nagyobb, mint 85 tömeg%;
- propilén, valamint propilént és etilént tartalmazó elegyek egymás utáni polimerizálásával előállított, ütésálló propilénpolimereket, amelyekben az etilénből származó egységek részaránya legfeljebb 30 tömeg% és
- propilén és 1-butén kopolimereket, amelyekben az 1-buténből származó egységek részaránya 10-40 tömeg%.

A találmány szerinti katalizátorkomponensek és katalizátorok azonban – amint ezt korábban már említettük – különösen széles molekulatömeg-eloszlású polimerek, mindenekelett széles molekulatömeg-eloszlású etilénhomopolimerek és etilénnél hosszabb szénláncú α -olefineket – például propilént, 1-butént, 1-hexént és 1-oktént – legfeljebb 20 mól%-ban tartalmazó etilénkopolimerek előállításához megfelelőek.

A találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával mindenekelett olyan etilénpolimereket lehet előállítani – egyetlen polimerizálási lépésben –, amelyknél az F/E-hányados nagyobb, mint 100, sőt nagyobb, mint 120, ami rendkívül széles molekulatömeg-eloszlásra utal. Az F/E-hányadost tovább növelhetjük, ha két sorbakapcsolt polimerizációs reaktort üzemeltetünk eltérő körülmények között.

A találmány szerinti katalizátorokat polimerizálási eljárás során közvetlenül bevezethetjük a reaktorba olyan formában, ahogy elké-

szültek. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk, hogy előnyös megvalósítási mód a katalizátorok előpolimerizálása. Részletebben kifejtve, a katalizátorokat különösen etilénnel vagy etilént és egy vagy több α -olefint legfeljebb 20 mól%-ban tartalmazó elegyekkel előnyös előpolimerizálni és ilyen módon 1 g szilárd katalizátorkomponensre számítva körülbelül 0,1-1000 g polimert képezni. Az előpolimerizálást folyadékfázisban vagy gázfázisban, 0-80 °C-on, előnyös esetben 5-50 °C-on lehet végrehajtani. Az előpolimerizálási műveletet el lehet végezni „in-line”, a folyamatos polimerizálási eljárás részeként vagy külön, szakaszos eljárás keretében. A találmány szerinti katalizátor szakaszos előpolimerizálását különösen előnyös etilénnel úgy végrehajtani, hogy 1 g katalizátorkomponensre számítva 0,5-20 g polimer keletkezzék.

A fő polimerizációs eljárást a találmány szerinti katalizátorkomponensekből készített katalizátorok jelenlétében meg lehet valósítani ismert módszerek alkalmazásával akár folyadékfázisban, akár gázfázisban. Alkalmazhatjuk az ismert fluidágyas technikákat, vagy végezhetjük a polimerizálást a polimer gépi úton való keverésével megfelelő körülmények között. Az eljárást előnyös gázfázisban megvalósítani.

Olyan gázfázisú eljárásokat, amelyek keretében a találmány szerinti gömb alakú katalizátorkomponensek alkalmazhatók, például a WO 92/21706 sz. nemzetközi közrebocsátási iratban, az 5 733 987 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban és a WO 93/03078 sz. nemzetközi közrebocsátási iratban ismertetnek. Ezek az eljárások a katalizátorkomponensek előérintkeztetési műveletéből, előpolimerizálási műveletből és gázfázisú polimerizációs műveletből állnak, amelyeket egy vagy több sorba kapcsolt, fluidágyas vagy gépi úton kevert ágyas reaktorban végeznek el.

Gázfázisú polimerizálás esetében tehát a találmány szerinti eljárást megfelelő eredménnyel megvalósíthatjuk a következő lépésekben:

- (a) a katalizátorkomponenseket polimerizálható olefin távollétében vagy – adott esetben – ilyen olefinnek az (A) szilárd komponens 1 g-jára vonatkoztatva 20 g-nál nem nagyobb mennyisége jelenlétében érintkeztetjük;
- (b) etilén vagy α -olefin(ek)e)t legfeljebb 20 mól% mennyiségben tartalmazó etilén/ α -olefin elegyek előpolimerizálásával 1 g (A) szilárd komponensre számítva körülbelül 0,1-1000 g mennyiségű polimert állítunk elő és
- (c) a (b) lépésben kapott előpolimer/katalizátor rendszer alkalmazásával egy vagy több fluidágyas vagy gépi úton kevert ágyas reaktorban gázfázisban etilént vagy olyan elegyeket polimerizálunk, amelyek etilén mellett R helyén 1-10 szénatomos szénhidrogéngyököt tartalmazó $\text{CH}_2=\text{CHR}$ általános képletű α -olefineket foglalnak magukban.

Amint már említettünk, az előpolimerizálási művelet külön, szakaszosan is elvégezhető. Ebben az esetben az előpolimerizált katalizátort az (a) műveletben leírtak szerint alumínium-alkillal előérintkeztetjük, majd közvetlenül bevezetjük a (c) polimerizálási művelet végrehajtásához.

A találmány szerinti eljárást – amint már említettük – a molekulatömeg-eloszlás további szélesítése céljából meg lehet valósítani két vagy több, eltérő körülmények között és adott esetben a második reaktorban képződött polimernek az első reaktorba való legalább részleges recirkuláltatásával üzemelő reaktorban. A két vagy több reaktort működtethetjük például úgy, hogy a molekulatömeg-szabá-

lyozó adalékot eltérő koncentrációkban adagoljuk és/vagy különböző polimerizációs hőmérsékleteket alkalmazunk. A polimerizálást előnyösen két vagy több lépésben hajtjuk végre eltérő koncentrációkban jelen levő molekulatömeg-szabályozó adalék alkalmazásával. Különösen abban az esetben tudunk a jó homogenitás egyidejű fenntartása mellett rendkívül széles molekulatömeg-eloszlású etilén polimereket előállítani, ha a találmány szerinti katalizátorokat ilyen eljárás keretében alkalmazzuk. Sőt, fóliagyártás esetén a polimerek feldolgozhatósága nagyon jó, és az előállított fóliák gélzáma nagyon kicsi.

A következő példákat a találmány ismertetése céljából, minden korlátozási szándék nélkül közöljük.

Az alábbiakban ismertetjük a jellemzők meghatározására alkalmazott módszereket.

A pórustérfogat és a fajlagos felület meghatározása nitrogénnel

A meghatározást a BET-módszer szerint végezzük, a Carlo Erba cég Sorptomatic 1900 típusú készülékének alkalmazásával.

A pórustérfogat és a fajlagos felület meghatározása higannyal

A meghatározást a Carlo Erba cég "Porosimeter 2000 series" készülékével végezzük. A pórustérfogatot a higany nyomás alatti abszorpciója alapján határozzuk meg. A meghatározáshoz a Carlo Erba cég 3 mm átmérőjű CD₃ kalibrált dilatométerét használjuk fel, amelyet egy higanytartályhoz, valamint egy nagyvákuum (1 Pa) létrehozására alkalmas szivattyúhoz csatlakoztatunk. A lemért mennyiségű mintát a dilatométerbe helyezünk. A készülékben ezután nagyvákuumot (13,3 Pa-nál kisebb nyomást) hozunk létre, amelyet 20 percig fenntartunk. A dilatométert ezután a higanytartályhoz csatlakoztatjuk és hagyjuk, hogy a higany addig folyjék lassan a dilatométerbe, amíg el nem érni az azon 10 cm magasságban bejelölt szintet. A dilato-



méert a vákuumszivattyúval összekötő szelepet lezárjuk, majd a higanynyomást nitrogénnel a 14 MPa nyomás eléréséig fokozatosan növeljük. A nyomás hatására a higany bejut a pórusokba, és szintje az anyag pórustérfogatától függően csökken.

A pórustérfogatot – mind a teljes pórustérfogatot, mind a legfeljebb 1 μm -es pórusok ösztérfogatát – (cm^3/g), a póruseloszlási görbét és az átlagos pórusméretet közvetlenül a teljes póruseloszlási görbéből határozzuk meg, amely a higanytérfogat csökkenésének és az alkalmazott nyomásértékeknek a függvénye. (Mindezeket az adatokat a számítógéphez kapcsolt poroziméter szolgáltatja és dolgozza fel, amely a Carlo Erba cég "MILESTONE 200/2.04" programja szerint működik.)

MIE folyási mutatószám

Az ASTM-D 1238 sz. szabvány szerint határozzuk meg.

MIF folyási mutatószám

Az ASTM-D 1238. sz. szabvány szerint határozzuk meg.

Térfogattömeg

A DIN-53194. sz. szabvány szerint határozzuk meg.

Xilolban oldható rész

25 °C-on határozzuk meg.

Tényleges sűrűség

Az ASTM-D 792. sz. szabvány szerint határozzuk meg.

A gélszám meghatározása

Bandera TR 15 típusú pelletizáló berendezésben 50 min^{-1} fordulatszámmal működtetett csigával egy óra alatt 1 kg polimert pelletizálunk, miközben a hőmérsékletet az összes zónában 230 °C-on tartjuk. Az anyag első 300 g-ját kidobjuk, a megmaradó részt pedig betápláljuk egy 3000 mesh/ cm^2 -es szűrővel felszerelt Plasticizers MKII fóliaextruderbe, amelyet 260 °C-260 °C-260 °C-270 °C-270 °C



profihőmérséklettel és 30 min^{-1} forgási sebességgel működő csigával üzemeltetünk. Az egy m^2 -re vonatkoztatott gélszámot szemrevételezéssel állapítjuk meg olyan módon, hogy egy falon elhelyezett diagrampapírra vetítógéppel nagyítva kivetítjük az extrudált fólia egy $30 \times 4 \text{ cm}$ -es darabját, és szemrevételezéssel megállapítjuk a $0,2 \text{ mm}$ -nél nagyobb méretű gélek számát. A számlálást ugyanannak a fóliának 3 különböző darabján végezzük el. A végső számértéket az $N_o = A/S$ összefüggés alapján adjuk meg, ahol N_o az egy m^2 -re vonatkoztatott gélszám, A három fóliadarabon megszámlált gélek száma és S a vizsgált három fóliadarab összfelülete m^2 -ben.

PÉLDÁK

A gömb alakú hordozó ($\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ -addukt) előállítása

A magnézium-kloridot és etanolt tartalmazó adduktot a 4 399 054 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 2. példájában ismertetett módon állítottuk elő azzal az eltéréssel, hogy a készüléket 2000 min^{-1} helyett $10\,000 \text{ min}^{-1}$ fordulatszámmal működtettük.

A körülbelül 3 mól etanolt tartalmazó addukt esetében az átlagos méret körülbelül $70 \mu\text{m}$ volt, körülbelül $45\text{-}100 \mu\text{m}$ -os szórástartománnyal.

1. példa

A szilárd komponens előállítása

A szokásos módon előállított gömb alakú hordozóanyagot nitrogénáramban $50\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten addig hőkezeltük, amíg a gömb alakú részecskék maradék alkoholtartalma körülbelül 25%-ra (1 mól magnézium-kloridra számítva $0,69 \text{ mólra}$) nem csökkent. Egy keverővel felszerelt 72ℓ -es acélreaktorba $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 44 liter titán-tetrakloridot és keverés közben 2200 g hordozót töltöttünk. Az

egész betöltött anyagot 60 perc alatt 130 °C-ra melegítettük és további 60 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keverést megszakítottuk, és a cseppfolyós fázist a leülepedett szilárd anyagtól 30 perc elteltével elválasztottuk. Körülbelül 22 liter vízmentes hexánnal ezután négy mosást végeztünk, amelyek közül két mosást 80 °C-on, kettőt pedig a környezet hőmérsékletén hajtottunk végre.

A reaktorba ezután a környezet hőmérsékletén beadagoltunk 31 liter vízmentes hexánt és 11 liter 100 g/l koncentrációjú hexános trisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium-oldatot (Tioa-oldatot), és az elegyet 30 percig kevertük. A cseppfolyós fázist elkülönítettük a leülepedett szilárd anyagtól, amelyet a környezet hőmérsékletén 22 liter hexánnal kétszer és 22 liter heptánnal ugyancsak kétszer mostunk.

Ezután 44 liter titán-tetrakloriddal további kezelést végeztünk ugyanolyan körülmények között, mint az első alkalommal, és vízmentes hexánnal végzett négy mosás után 2200 g gömb alakú szilárd komponenst kaptunk. A körülbelül 50 °C-on vákuumban végzett szárítás után a szilárd anyag jellemzői az alábbiak voltak:

- a titán összmenyisége	4,6 tömeg%
- Ti ^{III}	0,6 tömeg%
- Al	0,11 tömeg%
- Mg	17,0 tömeg%
- Cl	73,4 tömeg%
- OEt	0,3 tömeg%
- pórustérfogat (BET)	0,153 cm ³ /g
- fajlagos felület (BET)	50,6 m ² /g
- teljes pórustérfogat (Hg)	0,692 cm ³ /g, amelynek a 70%-a legfeljebb 0,1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható

- a legfeljebb 1 μm sugarú
pórusoknak tulajdo-
nítható pórustérfogat 0,552
- átlagos pórusugár 0,0827 μm
- fajlagos felület (Hg) 31,5 m^2/g

Etilén polimerizálása (HDPE)

Egy rozsdamentes acélból készült, nitrogénárammal 70 °C-on légtelenített 10 literes autoklávba bemértünk 4 liter vízmentes hexánt, 0,15 g gömb alakú komponenst és 1,5 g triizobutil-alumíniumot (Tiba). Az egész elegyet kevertük, 75 °C-ra melegítettük, majd betápláltunk 4×10^5 nyomásnak megfelelő hidrogéngázt és 7×10^5 nyomásnak megfelelő mennyiségű etilént. A polimerizálás 3 órán át tartott, amelynek során a nyomás állandó értéken való tartása céljából etilént tápláltunk be. Így 2120 g polimert kaptunk, amely az alábbi tulajdonságokkal rendelkezett:

- MIE 0,12 g/10 min
- MIF/MIE 127,5
- tényleges sűrűség 0,960 g/cm^3
- térfogattömeg 0,355 g/cm^3
- alak gömb alak.

Az így előállított polimer 1 kg-jának felhasználásával a már ismertetett módszerrel meghatároztuk a gélszámot: az eredmény 730 $\text{gél}/\text{m}^2$ volt.

2. példa

A szilárd komponens előállítása

A szokásos módon előállított gömb alakú hordozóanyagot nitrogénáramban 50-150 °C hőmérsékleten addig hőkezeltük, amíg a



gömb alakú részecskék maradék alkoholtartalma körülbelül 15%-ra (1 mól magnézium-kloridra számítva 0,37 mólra) nem csökkent. Egy keverővel felszerelt kétliteres üvegreaktorba 0 °C-on 0,5 liter titán-tetrakloridot és keverés közben 50 g hordozót töltöttünk be. Az egész betöltött anyagot 15 perc alatt 60 °C-ra melegítettük és további 60 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keverést megszakítottuk és a cseppfolyós fázist a leülepedett szilárd anyagtól 10 perc elteltével elválasztottuk. Ezután körülbelül 0,5 liter vízmentes hexánnal három mosást végeztünk a környezet hőmérsékletén.

A reaktorba ezután a környezet hőmérsékletén beadagoltunk 1 liter vízmentes heptánt és 0,24 liter 250 g/l koncentrációjú hexános trisz(2,4,4-trimetil-pentil)-alumínium-oldatot (Tioa-oldatot). A reaktort 50 °C-on tartottuk, és az oldatot 60 percig kevertük. A cseppfolyós fázist elválasztottuk a leülepedett szilárd anyagtól, amelyet 0,5 liter hexánnal a környezet hőmérsékletén kétszer mostunk.

A reaktorba beadagoltunk 0,5 liter titán-tetrakloridot és 0,5 liter heptánt, majd a kapott oldatot 100 °C-on tartottuk, és 30 perc elteltével a cseppfolyós fázist a szilárd komponenstől elválasztottuk.

Az üvegreaktorba ezután beadagoltunk 1 liter titán-tetrakloridot. Az egész elegyet 30 perc alatt 130 °C-ra melegítettük, és további 60 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keverést megszakítottuk, és 10 perc elteltével a cseppfolyós fázist a leülepedett szilárd anyagtól elválasztottuk. Ezután vízmentes hexánnal 60 °C-on és a környezet hőmérsékletén három mosást hajtottunk végre. A körülbelül 50 °C-on vákuumban végzett szárítás után a szilárd anyag jellemzői az alábbiak voltak:

- a titán összmenyisége	3,3 tömeg%
- Ti ^{III}	1,0 tömeg%
- Al	0,4 tömeg%



- Mg	20,2 tömeg%
- Cl	72,7 tömeg%
- OEt	1,2 tömeg%
- pórustérfogat (BET)	0,298 cm ³ /g
- fajlagos felület (BET)	2,2 m ² /g
- teljes pórustérfogat (Hg)	0,684 cm ³ /g, amelynek a 80%-a legfeljebb 0,1 μm sugarú pórusoknak tulaj- donítható
- a legfeljebb 1 μm sugarú pórusoknak tulajdo- nítható pórustérfogat	0,631
- átlagos pórusugár	0,0558 μm
- fajlagos felület (Hg)	60,7 m ² /g.

Etilén polimerizálása (HDPE)

Egy rozsdamentes acélból készült, nitrogénárammal 70 °C-on levegőmentesített 4-literes autoklávba bemértünk 1600 cm³ vízmen-
tes hexánt, 0,02 g gömb alakú komponenst és 0,3 g triizobutil-
alumíniumot (Tiba). Az egész elegyet kevertük és felmelegítettük 75
°C-ra, majd betápláltunk 4x10⁵ nyomásnak megfelelő hidrogéngázt
és 7x10⁵ nyomásnak megfelelő mennyiségű etilént. A polimerizálás 2
órán át tartott, amelynek során a nyomás állandó értéken való tartá-
sa céljából etilént tápláltunk be. Így 225 g polimert kaptunk, amely
az alábbi tulajdonságokkal rendelkezett:

- MIE	0,14 g/10 min
- MIF/MIE	137,0
- tényleges sűrűség	0,960 g/cm ³
- térfogattömeg	0,40 g/cm ³

- pórustérfogat (BET)	0,239 cm ³ /g
- fajlagos felület (BET)	43,1 m ² /g
- teljes pórustérfogat (Hg)	0,402 cm ³ /g, amelynek a 85%-a legfeljebb 0,1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható
- a legfeljebb 1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható pórustérfogat	0,359
- átlagos pórusugár	0,0369 μm
- fajlagos felület (Hg)	54,0 m ² /g.

Etilén polimerizálása (HDPE)

A 2. példában ismertetett körülmények között 0,02 g gömb alakú komponenst használtunk fel etilén polimerizálására.

Így 180 g polimert kaptunk, amely az alábbi tulajdonságokkal rendelkezett:

- MIE	0,16 g/10 min
- MIF/MIE	152,0
- tényleges sűrűség	0,960 g/cm ³
- térfogattömeg	0,414 g/cm ³
- alak	gömb alak.

4. (összehasonlító) példa

A szilárd komponens előállítása

A szokásos módon előállított gömb alakú hordozóanyagot nitrogénáramban 50-150 °C hőmérsékleten addig hőkezeltük, amíg a gömb alakú részecskék maradék alkoholtartalma körülbelül 35%-ra (1 mól magnézium-kloridra számítva 1,1 mólra) nem csökkent. Ebből

a hordozóból 2700 g-ot 38 liter vízmentes hexánnal együtt bevezetünk egy 60-literes autoklávba. Ezután keverés közben a környezet hőmérsékletén 60 perc alatt beadagoltunk 11,6 liter 100 g/l koncentrációjú hexános alumínium-trietil-oldatot.

A hőmérsékletet 60 perc alatt 50 °C-ra emeltük és keverés közben 30 percig ezen az értéken tartottuk. A cseppfolyós fázist szűréssel eltávolítottuk, majd az alumínium-trietiles kezelést ugyanolyan körülmények között kétszer megismételtük. Az így kapott gömb alakú terméket vízmentes hexánnal háromszor mostuk és 50 °C-on vákuumban megszárítottuk. Az így kapott hordozó jellemzői az alábbiak voltak:

- pórustérfogat (Hg)	1,2 g/cm ³
- fajlagos felület (Hg)	18 m ² /g
- maradék OEt	5 tömeg%
- maradék alumínium	3,4 tömeg%
- magnézium	20,1 tömeg%

Egy keverővel felszerelt 72-literes acélreaktorba bemértünk 40 liter titán-tetrakloridot, majd a környezet hőmérsékletén keverés közben betápláltunk 1900 g-ot a fentiekben ismertetett hordozóból. Az egész elegyet 60 perc alatt 100 °C-ra melegítettük és további 60 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keverést megszakítottuk, és 30 perc elteltével a cseppfolyós fázist a leülepedett szilárd anyagtól elválasztottuk. Ugyanilyen körülmények között két további kezelést végeztünk, azzal a különbséggel, hogy a két kezelés közül az elsőt 120 °C-on, a másodikat 135 °C-on hajtottuk végre. Ezután a körülbelül 19 liter vízmentes hexán felhasználásával hét mosást végeztünk, hármát 60 °C-on, négyet pedig a környezet hőmérsékletén. Így 2400 g gömb alakú komponenst kaptunk, amelynek jellemzői a körülbelül 50 °C-on vákuumban végzett szárítás után az alábbiak

voltak:

- a titán összmenyisége	8,2 tömeg%
- Ti ^{III}	6,1 tömeg%
- Al	1,4 tömeg%
- Mg	16 tömeg%
- Cl	67,8 tömeg%
- OEt	0,3 tömeg%
- pórustérfogat (BET)	0,155 cm ³ /g
- fajlagos felület (BET)	32,9 m ² /g
- teljes pórustérfogat (Hg)	0,534 cm ³ /g, amelynek a 40%-a legfeljebb 0,1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható
- a legfeljebb 1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható pórustérfogat	0,475
- átlagos pórusugár	0,2294 μm
- fajlagos felület (Hg)	40 m ² /g.

Etilén polimerizálása (HDPE)

Egy rozsdamentes acélból készült, nitrogénárammal 70 °C-on levegőmentesített 10-literes autoklávba bemértünk 4 liter vízmentes hexánt, 0,02 g gömb alakú komponenst és 1,2 g triizobutil-alumíniumot (Tiba). Az egész elegyet kevertük, felmelegítettük 75 °C-ra, majd betápláltunk 4x10⁵ nyomásnak megfelelő hidrogéngázt és 7x10⁵ nyomásnak megfelelő mennyiségű etilént. A polimerizálás 3 órán át tartott, amelynek során a nyomás állandó értéken való tartása céljából etilént tápláltunk be. Így 1920 g polimert kaptunk, amely az alábbi tulajdonságokat mutatta:

- MIE	0,11 g/10 min
- MIF/MIE	105
- tényleges sűrűség	0,960 g/cm ³
- térfogattömeg	0,315 g/cm ³

Az így előállított 1 kg-jának felhasználásával a már ismertetett módszerrel meghatároztuk a gélszámot: az eredmény 9000 gél/m² volt.

5. példa

HPDE előállítása két egymás utáni lépésben végrehajtott polimerizálási eljárással

Etilén polimerizálása (HDPE)

Egy rozsdamentes acélból készült, nitrogénárammal 70 °C-on légtelenített 4-literes autoklávba bemértünk 2 liter propánt, az 1. példa szerinti eljárással elkészített gömb alakú komponens 0,067 g-ját és 0,7 g triizobutil-alumíniumot (Tiba). Az egész elegyet kevertük, felmelegítettük 75 °C-ra, majd betápláltunk 2,5x10⁵ nyomásnak megfelelő hidrogéngázt és 7x10⁵ nyomásnak megfelelő mennyiségű etilént. A polimerizálás 30 percen át tartott, amelynek során 160 g polietilén keletkezett. Az említett polimerizálási idő eltelte után az autoklávot légmentesítettük, majd a 2. lépés következett, amelynek során ugyanazt a katalizátort és ugyanolyan körülményeket alkalmaztunk, mint előzőleg, azzal az eltéréssel, hogy a hidrogénnyomás 7x10⁵ Pa volt. Ez a második lépés 7 órát vett igénybe és 640 g polietilént eredményezett.

Az így kapott, összesen 800 g termék az alábbi tulajdonságokkal rendelkezett:

- MIE	0,21 g/10 min
- MIF/MIE	212

- tényleges sűrűség	0,960 g/cm ³
- térfogattömeg	0,41 g/cm ³
- gélszám	500/m ²

Szabadalmi igénypontok

1. Titánt, magnéziumot, klórt és adott esetben OR csoportokat tartalmazó katalizátorkomponensek olyan olefinek előállításához, amelyek CH₂=CHR^{VIII} általános képletében R^{VIII} jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogéngyök, **azzal jellemezve**, hogy a katalizátorkomponensek az alábbi tulajdonságokat mutatják:

- a BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületük kisebb, mint 100 m²/g,

- a higanyos módszerrel meghatározott teljes pórustérfogatuk nagyobb, mint 0,25 cm³/g és

- olyan a pórusugár-eloszlásuk, hogy a teljes pórustérfogat legalább 45%-a legfeljebb 0,1 µm sugarú pórusok térfogatából tevődik össze.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek közül azok, amelyek aktív formájú magnézium-klorid-hordozón legalább egy titán-halogén-kötéssel rendelkező titánvegyületet tartalmaznak.

3. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek közül azok, amelyek teljes pórustérfogata 0,35 cm³/g és 1,2 cm³/g között van.

4. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek közül azok, amelyekben a legfeljebb 1 µm sugarú pórusoknak tulajdonítható pórustérfogat 0,3 cm³/g és 1 cm³/g között van.

5. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek közül azok, amelyekben az 1 µm-nál nagyobb sugarú pórusoknak tulajdonítható

pórustérfogat a teljes pórustérfogatra vonatkoztatva kisebb, mint 25%.

6. Az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek közül azok, amelyekben a teljes pórustérfogat több, mint 50%-a legfeljebb 0,1 μm sugarú pórusoknak tulajdonítható.

7. Eljárás az 1. igénypont szerinti katalizátorkomponensek előállítására, **azzal jellemezve**, hogy

- (a) egy $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletű vegyületet – az $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{VI}}\text{OH}$ általános képletben $0,3 \leq m \leq 1,7$, és R^{VI} jelentése 1-12 szénatomos alkil-cikloalkil- vagy arilcsoport – olyan titánvegyülettel reagáltatunk, amelynek $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{V}})_n\text{X}_{y-n}$ általános képletében n jelentése 0-tól 0,5-ig terjedő szám, y jelentése a titán vegyértéke, X jelentése halogénatom, és R^{V} jelentése 2-8 szénatomos alkilcsoport,
- (b) az (a) lépésben előállított terméket alumínium-alkil-vegyülettel reagáltatjuk, és
- (c) a (b) lépésben előállított terméket olyan titánvegyülettel reagáltatjuk, amelynek $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{V}})_n\text{X}_{y-n}$ általános képlete megegyezik a fenti (a) bekezdés szerintivel.

8. Olefinek polimerizálásához felhasználható katalizátorok, amelyek alumínium-alkil-vegyületnek és az 1-6. igénypontok szerinti katalizátorkomponensek valamelyikének a reakciótermékéből állnak.

9. Eljárás olyan olefinek polimerizálására, amelyek $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$ általános képletében R^{VIII} jelentése hidrogénatom vagy 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoport, **azzal jellemezve**, hogy a polimerizálást a 8. igénypont szerinti katalizátorok egyikének jelenlétében hajtjuk végre.

10. Polimer termékek, amelyek a 9. igénypont szerinti eljárással állíthatók elő.

BASELL TECHNOLOGY COMPANY B.V.

helyett a meghatalmazott:

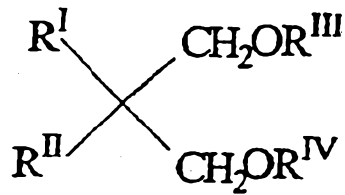
+ 1 oldal ábrák
Pósm.

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft
Dr. Palóczy Tivadar
szabadalmi ügyvivő

2002 APR. 15

FÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

1/1



(I)

2002 APR. 15
Pósm