

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 739 B

(21) A bejelentés száma: 8013/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 11. 30.
(30) Elsőbbségi adatok:
443 545 1989. 11. 30. US

(51) Int. Cl.⁵

C 08 F 10/00

C 08 L 3/02

C 08 L 23/00

(40) A közzététel napja: 1992. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 10. 28. SZKV 94/10

(72) Feltaláló:

Pettijohn, Ted Matthew, Bartlesville, Oklahoma (US)

(73) Szabadalmaz:

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma
(US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

**(54) Eljárás keményítőt tartalmazó polimer, valamint ilyen polimerből alakos
termékek előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárással keményítőt tartalmazó
polimert állítanak elő úgy, hogy legalább egy 2–12
szénatomos olefint keményítőrészecskék, egy R_nAlX_{3-n}
általános képletű szerves fémvegyület kokatalizátor –
a képletben

R jelentése egymástól függetlenül 1–10 szénatomos
alkilcsoport,

n értéke 1-től 3-ig terjedő szám, és

X jelentése halogénatom –

és egy Ziegler-Natta katalizátor jelenlétében polimeri-
zálnak.

A találmány szerinti eljárás során Ziegler-Natta
katalizátorként szemcsés, a periódusos rendszer IVB,
VB, VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó, átmeneti-
fémeket tartalmazó katalizátort használnak, a keményí-
tő/átmenetifém molarányt 250:1 és 4000:1 között tart-
ják, és a katalizátort a kokatalizátor jelenlétében érint-
keztetik a keményítővel.

A találmány tárgya eljárás keményítőt tartalmazó polimer, közelebbről poliolefin előállítására. A találmány ilyen polimerből alakos termékek előállítási eljárására is vonatkozik.

Számos polimer anyagból előállított termék tekintetében nőtt az érdeklődés olyan polimerek előállítása iránt, amelyek a hulladékok kezelésének elősegítésére könnyen szétaprózódnak vagy lebomlanak.

Az elmúlt időszakban alkalmazott egyik megközelítés a polimer/keményítő kompozit anyagok kialakítása volt. A keményítő jelenléte a kompozit anyagokban a termékeket biológiailag lebonthatóvá teszi, azaz a keményítőn élő organizmusok, így baktériumok és gombák okozta hatás következtében a termékek könnyebben aprózódnak szét kevésbé összefüggő anyaggá.

Az elmúlt időszakban ilyen polimer/keményítő kompozit anyagok előállítására alkalmazott egyik módszer a keményítő összekeverése volt megolvasztott polimerrel extruderben vagy keverőben. Ez az eljárás sok esetben magában foglalja először a keményítő előkezelését annak érdekében, hogy a polimerrel kompatibilisebbé alakítsák. Bizonyos esetekben bomlást előidéző anyagot, így szerves fémvegyületet is adagolnak a polimerhez. Amint a keményítő biológiailag lebomlik, az ilyen polimerből készített termék elveszti fizikai integritását. A termék egyszerűen szétesik, és kevésbé tömbszerű anyag marad vissza. Ha bomlást előidéző anyagot alkalmaznak, a visszamaradó polimer oxidációja további szétaprózódást eredményezhet. Az ilyen polimer/keményítő kompozit anyagok keverés útján történő előállítása bonyolult, és gyakran károsnak bizonyult mind az alkalmazott berendezésre, mind a polimer tulajdonságaira nézve.

A polimer/keményítő kompozit anyagok előállításának másik módszere a keményítő gélesítése vízben és a kapott termék összekeverése olvasztott poliolefinel. Ez a módszer gyakran homogénebb keveréket eredményez, azonban azzal járhat, hogy a kompozit anyagok fizikai tulajdonságai nem érik el a kívánt mértéket.

A polimer/keményítő kompozit anyagok előállítására további módszerként javasolták a polimer keményítő jelenlétében történő előállítását oldható átmenetifém-katalizátorok alkalmazásával. Ilyen módszert tárt fel a 3 704 271 és a 4 431 788 számú USA-beli szabadalmi leírás. Az ilyen eljárások hátránya az, hogy az alkalmazott katalizátorok csekély aktivitása következtében az előállított polimer/keményítő kompozit anyagok kevés polimert tartalmaznak. A fenti két szabadalmi leírás nem utal például arra, hogy az eljárások alkalmasak lennének olyan polimer/keményítő kompozit anyagok előállítására, amelyek legalább 80 tömeg% polimert tartalmaznak.

Mivel a két fenti szabadalmi leírás szerinti polimer/keményítő kompozit anyagok viszonylag nagy mennyiségű keményítőt tartalmaznak, nyilvánvalóan korlátozott az az anyagmennyiség, amely a poliolefin kívánatos tulajdonságait átviszi a kompozit anyagba, ami kizárja kis falvastagságú termékek előállításának lehetőségét.

A találmány feladata egyrészt olyan eljárás kidolgozása, amely lehetővé teszi nagyobb mennyiségű polimert tartalmazó polimer/keményítő kompozit anyag előállítását, másrészt eljárás biztosítása az így kapott anyagból kis falvastagságú alakos termékek, így fóliák és tartályok előállítására.

A feladat a találmány szerinti eljárással teljesíthető. A találmány azon a felismerésen alapszik, hogy a technika állása szerint ismert, a reakcióelegyen oldott, átmenetifém-tartalmú polimerizációs katalizátor helyett szilárd, szemcsés katalizátort használva, továbbá a katalizátort előbb szerves fémvegyület kokatalizátorral, majd pedig keményítővel érintkeztetve a katalizátor aktivitása oly mértékben megnő, hogy a polimer/keményítő kompozit anyag polimertartalma jelentősen meghaladja a korábban előállított hasonló anyagokét. Ennek következtében javulnak a termék mechanikai tulajdonságai, és lehetővé válik kis falvastagságú alakos termékek előállítása. Ugyanakkor a keményítő homogén módon oszlik el a polimerben, biztosítva annak könnyű biológiai lebonthatóságát, szemben a 4 431 788 számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetett eljárással előállított anyaggal, amelyben a polimer mintegy beburkolja a keményítőt.

A találmány a fentieknek megfelelően eljárás keményítőt tartalmazó polimer előállítására, amelynek során legalább egy 2–12 szénatomos olefint keményítőrészecskék, egy R_nAlX_{3-n} általános képletű szerves fémvegyület kokatalizátor – a képletben

30 R jelentése egymástól függetlenül 1–10 szénatomos alkilcsoport,

n értéke 1-től 3-ig terjedő szám, és

X jelentése halogénatom –

35 és egy Ziegler-Natta katalizátor jelenlétében polimerizálunk, és Ziegler-Natta katalizátorként szemcsés, a periódusos rendszer IVB, VB, VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó átmenetifémet tartalmazó katalizátort használunk, a keményítő/átmenetifém molarányt 250:1 és 4000:1 között tartjuk, és a katalizátort a kokatalizátor jelenlétében érintkeztetjük a keményítővel.

A találmány továbbá eljárás az előzőek szerint előállított polimerből alakos termékek, így fóliák és tartályok előállítására.

A keményítő természetes előfordulását polimer, amely gabonából, ligninből, burgonyából, rizsből és hasonlókból izolálható, és amilóz egységekből épül fel. Minden amilóz egység három hidroxilcsoportot tartalmaz. A keményítő a közlemények szerint nagy polimerizációs fokú szénhidrát, amely α -1,4-glikozid elemek által összekapcsolt α -glukopianóz egységekből áll. A keményítő egy további leírása Whistler és Paschall munkájában található [„Starch”, I és II kötet (1965 és 1967)], amelyre ezúton hivatkozunk. A leírásban használt „keményítő” kifejezésen a keményítő valamennyi típusát értjük, továbbá a kémiai és/vagy fizikai úton módosított keményítőt és a keményítő bomlástermékeit, így a keményítő hidrolízisének termékeit, beleértve szacharifikálási termékeit. Előnyösek a szemcsés keményítők, különösen a gabonából, gyökerekből vagy gumókból előállított keményítők, különösen a burgonyakeményítő vagy a mó-

dosított, lebontott keményítők. A „módosított keményítő” és „keményítő bomlástermékek” kifejezések magukban foglalják például az előzetesen zselatinszerűvé tett keményítőket (hidegen duzzasztott keményítő), savval módosított keményítőket, oxidált keményítőket, kisszámú keresztkötést tartalmazó keményítőket, keményítő-étereket, keményítő-észtereket, dialdehyd-keményítőket és a keményítő hidrolízisének és dextráneknek bomlástermékeit.

Ha a keményítő egy bizonyos mennyiségen felül tartalmaz vizet, azt állapítottuk meg, hogy a víz teljesen megmérgezi az átmenetifém-tartalmú katalizátort. Ennek megfelelően általában előnyös, ha a keményítőt megfelelő nedvességtartalomig szárítjuk. A keményítőt előnyösen 7 tömeg%-nál kisebb víztartalomig, még előnyösebben 1 tömeg%-nál kisebb víztartalomig szárítjuk. A keményítőrészecskék mérete széles határok között változhat. Az alkalmazott keményítő típusától, a kívánt eredményektől és a végső felhasználástól függően alkalmazhatunk nagy és kis részecskéket. Általában kedvező kis, diszkrét keményítőrészecskék alkalmazása, előnyösen 0,05–100 µm, még előnyösebben 1–50 µm, és különösen előnyösen 1,5–25 µm méretű részecskéket alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás bármilyen szemcsés, szilárd, átmenetifémet tartalmazó olefin polimerizációs katalizátor esetén alkalmazható, amely az elemek periódusos rendszere IVB–VIII csoportjaiba tartozó átmeneti fémeket, így titánt, cirkóniumot, hafniumot, tóriumot, vanádiumot, nióbiumot, tantált, krómot, molibdént, volfrámot, mangánt és vasat tartalmaz. A találmány szerinti eljárás szempontjából az olefinek polimerizálására alkalmazott katalizátorok közül legelőnyösebbek azok, amelyek titánt, vanádiumot vagy azok keverékét tartalmazzák. A találmány szerinti eljárás szempontjából hasznos, szemcsés, nagy aktivitású olefin polimerizációs katalizátorok magukban foglalják azokat, amelyeket a 4 363 746; 4 325 837; 4 326 988; 4 397 763; 4 394 291;

4 477 588; 4 555 496; 4 562 168; 4 107 414; 4 391 736; 4 384 982 és 4 514 514 számú USA-beli szabadalmi leírások tárnak fel, amelyekre ezúton hivatkozunk.

A találmány szerinti eljárásához alkalmas szerves fémvegyület kokatalizátort az $R_n Al X_{n-1}$ általános képletű vegyületek közül választjuk ki, a képletben

R jelentése egymástól függetlenül 1–10 szénatomos alkilcsoport,

n értéke 1-től 3-ig terjedő szám, és

X jelentése halogénatom, amely lehet azonos vagy különböző.

Ezekre a szerves alumíniumvegyületekre példák a trimetil-alumínium, trietil-alumínium, triizopropil-alumínium, tridecyl-alumínium, triizoprenil-alumínium, metil-alumínium-dibromid, etil-alumínium-diklorid, etil-alumínium-dijodid, izobutil-alumínium-diklorid, etil-alumínium-dijodid, izobutil-alumínium-diklorid, dimetil-alumínium-bromid, metil-alumínium-szeszkvibromid, etil-alumínium-szeszkviklorid és hasonlóak. A titántartalmú katalizátorokkal való alkalmazás szem-

pontjából előnyös kokatalizátorok az alkilalumínium-vegyületek, így a trietil-alumínium vagy trimetil-alumínium.

A maximális katalizátoraktivitás elérése szempontjából előnyös, ha a szerves alumíniumvegyület jelen van, amikor a szemcsés katalizátort először érintkezésbe hozzuk a keményítővel. A katalizátort, kokatalizátort és keményítőt általában alkalmas hígítóban elegyítjük, ehhez a szemcsés polimerizációs katalizátorokhoz általában alkalmazott hígítótípusok alkalmasak. Példaként említhetjük a száraz szénhidrogéneket, így az izobutánt, heptánt, hexánt, pentánt, metil-ciklohexánt, toluolt, xilolt és hasonlókat.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható polimerizálható olefinek az 1–12 szénatomos olefineket foglalják magukban. Előnyösebbek a 2–12 szénatomos mono-1-olefinek. Ezek a mono-1-olefinek kopolimerizálhatók egyéb olefinekkel és/vagy kis mennyiségű egyéb, olefinkötést tartalmazó monomerekkel, így 1,3-butadiénnel, izoprénnel, 1,3-pentadiénnel, sztirollal, α -metil-sztirollal és hasonló, olefinkötést tartalmazó monomerekkel, amelyek nem károsítják a katalizátort.

A keményítő, katalizátor és kokatalizátor alkalmazott mennyisége széles határok között változhat az elérendő eredménytől függően. Biológiaiailag jól lebontónak tekintett polimerek előállítás szempontjából keményítőt előnyösen olyan mennyiségben alkalmazunk, amely biztosítja, hogy a kapott polimer/keményítő kompozit anyag 1–40 tömeg% keményítőt tartalmazzon. Még előnyösebben 3–15 tömeg% keményítőt alkalmazunk. Az alkalmazandó katalizátor- és kokatalizátormennyiségre vonatkozóan hivatkozhatunk ezen katalizátoroknak olefinek – keményítő távollétében végzett polimerizálása során alkalmazott mennyiségére. Különösen jó eredmények érhetők el, ha trietil-alumínium kokatalizátort a 4 326 988 vagy 4 325 837 számú USA-beli szabadalmi leírásban feltárt típusú katalizátorral együtt alkalmazunk, amelynek során a trietil-alumínium kokatalizátor titánhoz viszonyított molaránya a 10:1–350:1 tartományban van. A keményítő titánhoz viszonyított aránya széles határok között változhat. A keményítő titánhoz viszonyított molaránya általában 111–40000:1 vagy ennél nagyobb.

A találmány szerinti eljárás vizsgálata során azt állapítottuk meg, hogy csekély mennyiségek esetén a keményítőmolekula növeli a szemcsés katalizátor aktivitását. Ha az alkalmazott keményítőmennyiség viszont már csökkenti a katalizátor termelékenységét, ezt a hatást ki lehet küszöbölni az alkalmazott kokatalizátor mennyiségének növelésével.

A találmány szerinti eljárással előállított polimer/keményítő kompozit anyagot az adott kompozit anyag fizikai tulajdonságaitól függően különböző módokon lehet alkalmazni. A legalább 80% polimert tartalmazó kompozit anyagot – különösen, ha a polimer poliolefin, így polietilén vagy polipropilén – általában olyan termékek gyártására alkalmazhatjuk, mind a hulladékgyűjtő zsákok, bevásárlószatyrok, árucsomagolók, és különböző típusú palackok, tartályok és csomagolóanyagok.

A találmányt a következőkben példákkal szemléltetjük. A példákban egyéb utalás hiányában a keményítőt vákuumban 110 °C hőmérsékleten 0,5 tömeg% nedvességtartalomig szárítjuk.

1. példa

Kísérletsorozatot végzünk a keményítő etilén polimerizálására gyakorolt hatásának vizsgálatára a Catalyst Resources Inc. által forgalmazott katalizátor alkalmazásával, amelyet a 4 363 746, 4 325 837 és 4 326 988 számú USA-beli szabadalmi leírásokban feltárt általános eljárással állítanak elő, és amely 12 tömeg% titánt tartalmaz. A katalizátort úgy készítik, hogy titán-tetraoxid- és magnéziumklorid-oldatot készítenek, majd az oldatból etil-alumínium-szeszkviklorid hozzáadásával szilárd anyagot csapnak ki olyan körülmények között, hogy a szilárd anyagon prepolimer válik le. A kapott szilárd anyagot ezután titán-tetrakloriddal érintkeztetik. Ezek a katalizátorok általában 1-30 tömeg% prepolimert, jellemzően 4-10 tömeg% prepolimert tartalmaznak. A kokatalizátor trietil-alumínium heptánban készített 15 tömeg%-os oldata. Az alkalmazott szénhidrogén oldószereket használat előtt

gázmentesítik, és aktivált timföld vagy molekulaszűrők segítségével szárítják. A katalizátort és a keményítőt külön-külön ciklohexánban zagyosítják, így adagolásuk fecskendő alkalmazásával vagy tűszelepen keresztül megoldható. A zagyok homogenitására ultrahangos berendezéssel gondoskodunk. A polimerizációs reakciókat 3,8 dm³ térfogatú kevert autoklávban játszadjuk le. A katalizátort, kokatalizátort és keményítőt száraz reaktorba töltjük be környezeti hőmérsékleten etilén-áramban. Ebben a példában a katalizátort és a kokatalizátort érintkeztetjük egymással, mielőtt a katalizátor érintkezésbe kerül a keményítővel. A reaktort lezárjuk, és megszüntetjük az etilén átáramoltatását. Ezután a reakcióelegy oldószereként izobutánt adagolunk. A reaktor hőmérsékletét 90 °C-ra növeljük, ekkor hidrogént adagolunk 0,32 MPa parciális nyomás eléréséig. Ezt követően etilént adagolunk 1,38 MPa parciális nyomás eléréséig. A reakcióhőmérsékletet és az etilénnyomást 1 órán keresztül állandó értéken tartjuk. Ezt követően az oldószert eltávolítjuk, és a polimert száraz pelyhek alakjában összegyűjtjük. A polimerizáció paraméterei és a kapott eredmények az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

Keményítő hatása etilén polimerizációjára^a

Kísérlet	Et ₃ Al koncentráció (×10 ⁻³ mól/l)	Kemén-yítő (g)	Aktivi-tás g PE/g XPF/h	Kemén-yítő/Ti ^b	% kemén-yítő ^c	MI	HLMI	Sűrűség (g/cm ³)	CPC elemzés ^d		
									M _w	M _n	HI
1.	1,7	0	25,000	0	0	0,60	21,2	0,9607	150	29,7	5,1
2.	1,7	1	27,000	250	0,4	0,56	18,0	0,9617	146	28,6	5,1
3.	1,7	2	30,000	500	0,7	0,47	14,9	0,9625	165	24,2	6,8
4.	1,7	4	30,000	1000	1,3	0,27	9,4	0,9638	186	36,0	5,2
5.	1,7	8	24,000	2000	3,3	0,39	14,1	0,9732	181	33,5	5,4
6.	1,7	16	11,000	4000	12,6	0,17	5,4	(e)	206	30,6	6,7
7.	2,8	16	20,000	4000	7,5	0,36	10,8	(e)	–	–	–
8.	3,9	16	33,000	4000	4,6	0,56	17,8	0,9771	147	23,2	6,3

- a) Körülmények: 3,8 dm³ autokláv reaktor, izobután oldószer (2 dm³), 1 óra, XPF katalizátor (10 mg), P(H₂) = 0,32 MPa, P(C₂H₄) = 1,38 MPa
b) A mólarány a keményítő képletének megfelelő tömegre van vonatkoztatva.
c) A termékben lévő keményítőtartalom tömeg%-ban.
d) M_w = átlagos molekulatömeg/10³; M_n = átlagos molekulaszám/10³
HI = heterogenitási index (M_w/M_n)
e) 0,99–1,13 g/cm³ között.

Az 1. táblázat adatai jelzik, hogy a keményítő jelenléte alacsony tartalmak esetén növeli a Catalyst Resources Inc. gyártmányú katalizátor aktivitását. Ha nem adagolunk keményítőt a reaktorba, a katalizátor termelékenysége 25 000 g polietilén/g katalizátor/óra. 1 g szárított keményítő adagolása, azaz 250-es keményítő/titán mólarány a termelékenységet 27 000 g polietilén/g katalizátor/óra értékre növeli. A termelékenység tovább nő 30 000 g polietilén/g katalizátor/óra értékre

500 és 1000 keményítő/titán mólarány-érték esetén. Az adatok azt mutatják, hogy ha a keményítő/titán mólarányt 2000-re növeljük, a katalizátor nem aktívabb, mint amikor nem alkalmazunk keményítőt a katalizátorral együtt. Az a tény, hogy a keményítő ténylegesen növeli a katalizátor aktivitását, különösen meglepő, mivel a keményítő minden amilózscsoportja három hidroxilcsoportot tartalmaz, és várható lenne, hogy azok katalizátorméregként hatnak.

A nagy keményítő/titán mólarányok esetén megfigyelt termelékenység-csökkenés a táblázat adatai szerint reverzibilis. Így amíg a 6. kísérlet csak 11 000 g polietilén/g katalizátor/óra termelékenységet mutatott 4000 értékű keményítő/titán mólarányánál, a trietil-alumínium mennyiségének növelésével a termelékenység ismét növelhető. A trietil-alumínium koncentrációjának $1,7 \times 10^{-3}$ mol/l-ről $2,8 \times 10^{-3}$ mol/l-re, illetve $3,9 \times 10^{-3}$ mol/l-re történő növelése a termelékenységet 11 000-ről 20 000, illetve 33 000 g polietilén/g katalizátor/óra értékre növeli. Az 1-6. kísérletekben az alumínium/titán mólarány, azaz grammatom-arány 132:1. A 7. és 8. kísérletben az alumínium/titán mólarány 220:1, illetve 307:1. Feltételezzük, hogy a szilárd keményítő és katalizátor eloszlása a cseppfolyós közegben heterogén, amíg a trietil-alumínium oldatban van, és mindkét szilárd anyaggal szabadon kölcsönhatásba léphet.

A 8. kísérlet azt mutatja, hogy nagy kitermeléssel nyerhetünk polimert, ugyanakkor olyan kompozit anyagot állíthatunk elő, amely a biológiai lebontható-

sághoz elégségesnek tekintett mennyiségű keményítő-nél többet tartalmaz.

II. példa

Ez a példa az adagolási sorrend, a keményítőtartalom, a keményítőben lévő nedvességtartalom és a komonomer polimerizációra gyakorolt hatását szemlélteti. A katalizátor és kokatalizátor ugyanazok mint az I. példában. Az 1-3. kísérletek megegyeznek az I. példában leírtakkal. Ebben a példában a [Al/XPF] kifejezés azt jelöli, hogy a kokatalizátort és a katalizátort kombináljuk a keményítővel történő érintkeztetés előtt. Az (Al/St) kifejezés azt jelöli, hogy a kokatalizátort és a keményítőt kombináljuk a katalizátorral történő érintkeztetés előtt. Végül az [XPF/St] azt jelöli, hogy a katalizátort kombináljuk a keményítővel a kokatalizátorral történő egyesítés előtt.

A polimerizálást az I. példában alkalmazott általános körülmények között végezzük.

2. táblázat

A beadagolás sorrendje, a keményítő, a keményítő nedvességtartalma és a komonomer által a keményítő okozta katalizátor-termelékenységnövelésre gyakorolt hatás

Kísérlet	Adagolás sorrendje ^b	Keményítő (g)	Víz (%)	Hexén (g)	Aktivitás g PE/g XPF/h	MI	HLMI	Sűrűség (g/cm ³)	CPC elemzés ^c		
									M _w	M _n	HI
1.	Al/XPF	0		–	25,000	0,60	21,2	0,9607	150	29,7	5,1
2.	[Al/XPF]St	1 (burgonya)	0,50	–	27,000	0,56	18,0	0,9617	146	28,6	5,1
3.	[Al/XPF]St	2 (burgonya)	0,50	–	30,000	0,47	14,9	0,9625	165	24,2	6,8
9.	[AlSt]XPF	1 (burgonya)	0,50	–	28,000	0,54	18,8	0,9615	154	29,7	5,2
10.	[Al/St]XPF	2 (burgonya)	0,50	–	30,000	0,48	14,7	0,9624	160	29,3	5,4
11.	Al[XPF/St]	2 (burgonya)	0,50	–	6,600	0,29	10,3	0,9732	178	30,7	5,8
12.	[Al/XPF]St	2 (burgonya)	9,48	–	–	–	–	–	–	–	–
13.	[Al/XPF/St]	2 (gabona)	0,50	–	30,000	0,38	12,7	0,9623	161	29,4	5,5
14.	Al/XPF	0		90	25,000	1,32	35,1	0,9501	117	26,9	4,3
15.	[Al/XPF]St	2 (burgonya)	0,50	90	28,000	2,00	53,1	0,9542	105	20,7	5,1

- a) Körülmények: 3,8 dm³ autokláv reaktor, izobután oldószer (2 dm³), 1 óra, XPF katalizátor (10 mg), P(H₂) = 0,32 MPa, P(C₂H₄) = 1,38 MPa
b) Al = Et₃Al, St = keményítő, [] = reakció a reaktorba való betöltés előtt.
c) M_w = átlagos molekulatömeg/10³; M_n = átlagos molekulaszám/10³
HI = heterogenitási index (M_w/M_n)

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a három komponens, azaz a keményítő, a katalizátor és a kokatalizátor adagolásának sorrendje fontos. Ha ezeket kokatalizátor-keményítő – katalizátor vagy kokatalizátor – katalizátor-keményítő sorrendben adagoljuk, jó termelékenységet figyelünk meg. Ha a katalizátort és a keményítőt a kokatalizátor adagolása előtt keverjük össze, az aktivitás jelentős csökkenését figyeljük meg. Úgy véljük, hogy ezt a keményítőhöz kapcsolódó víz okozhatja még akkor is, ha a víztartalom nagyon alacsony. Úgy tekintjük, hogy a kokatalizátor valamilyen módon vízmegkötőként hat a rendszerben. A 12. kísérlet azt mutatja, hogy ha a kemé-

nyítőt nem szárítjuk meg előzetesen, a katalizátort teljesen megmérgezi. A 10. és 13. kísérletek összehasonlítása azt mutatja, hogy a termelékenység vagy a polimer tulajdonságai tekintetében nincs kimutatható különbség akkor, ha a szárított gabonakeményítőt szárított burgonyakeményítővel helyettesítjük. A 14. és 15. kísérletek összehasonlítása azt mutatja, hogy a keményítő által okozott aktivitás-növekedést nem befolyásolja komonomer adagolása a polimerizálás során.

III. példa

Polimer/keményítő kompozit anyagokat állítunk

elő száraz, oldható keményítő és tiszta, pelyhes polietilén Brabander Plasti-corder keverőben történő összekeverése után. A keveréket nitrogén alatt 150 °C hőmérsékleten készítjük 30 perc tartózkodási idő alkalmazásával. A keveréssel előállított polimer/keményítő gyantákat melegen filmmé sajtoljuk. Hasonló filmeket állítunk elő olyan polimer/keményítő kompozit anyagokat melegen sajtolva, amelyeket a találmány szerinti eljárásnak megfelelően állítunk elő etilénkeményítő jelenlétében végzett polimerizálásával.

Mindkét típusú filmet vizes jóoldatba merítjük úgy, hogy a felületaktív keményítőrészecskék könnyen megfigyelhetők legyenek, és mikroszkópos felvételeket lehessen készíteni. A polimerizálással készült polimer/keményítő kompozit anyagokból előállított film vizuálisan egészen hasonló a fizikai keveréssel előállított polimer/keményítő anyagból készített filmhez. A keményítőrészecskék mindkét anyagban homogén módon oszlanak el a film mátrixában. A polimerizálással készített kompozit anyag felületén a keményítő hozzáférhetősége jelzi, hogy az eljárás nem teszi hozzáférhetlenné a keményítőt annak beburkolása révén.

Mivel a keményítő sűrűsége 1,3 g/cm³, a polimer/keményítő keverékek sűrűségének növekednie kell a keményítőtartalom növekedésével. Az 1. és 2. táblázat adatai jelzik, hogy ez figyelhető meg. A polimerizálással és fizikai keveréssel előállított polimer/keményítő kompozit anyagok sűrűsége egészen hasonló. A két eljárással előállított, 3,3 tömeg% keményítőt tartalmazó gyanta sűrűsége például 0,9732, illetve 0,9729 g/cm³.

IV. példa

Néhány további kísérletet végzünk polimer/keményítő kompozit anyagok előállítására a találmány szerinti eljáráshoz szükséges szemcsés átmenetifém-katalizátorok helyett cseppfolyós átmenetifém-vegyületeket alkalmazva.

Ezekben a kísérletekben az átmenetifém-vegyület katalizátort keményítő és trialkil-alumínium kokatalizátor toluolos oldatával egyesítjük. Az egyik esetben a keményítő-kokatalizátor oldatot úgy készítjük, hogy kokatalizátorként trietil-alumíniumot (TEA) alkalmazunk. Az oldat alumíniumkoncentrációja 1,1 mol/l. A másik keményítő-kokatalizátor oldatot úgy készítjük, hogy kokatalizátorként trimetil-alumíniumot (TMA) alkalmazunk, és az oldat alumíniumkoncentrációja 1,2 mol/l.

Az egyik polimerizációs kísérlet során a keményítő-TMA oldat 5 cm³-ét, azaz kb. 5,5 mmól alumíniumot és ciklopentadienil-cirkónium-diklorid 0,01 mol/l-os toluolos oldatának 0,5 cm³-ét, azaz 0,05 mmól cirkóniumot alkalmazunk. A polimerizációt 50 °C hőmérsékleten és 3,79 MPa etilén-nyomáson 1 óra időtartamig folytatjuk. 2,86 g fehér polimert kapunk. Ez 7800 g polimer/g cirkónium/óra termelékenységnek felel meg. Egy másik polimerizációs kísérletben a keményítő/TEA oldat 5 cm³-ét, azaz 6 mmól alumíniumot alkalmazunk titán-tetraklorid 0,01 mol/l koncentrációjú ciklohexános oldatának 1 cm³-ével, azaz 0,01 mmól

titánnal. A polimerizációt ismét 50 °C hőmérsékleten és 3,79 MPa etilén-nyomáson végezzük 1 órán keresztül. 5,81 g fehér polimert kapunk. Ez 13000 g polimer/g titán/óra termelékenységnek felel meg.

Egy további polimerizációs kísérletben 5 cm³ keményítő/TEA oldatot, azaz 6 mmól oldatot alkalmazunk titán-tetraklorid 0,01 mol/l koncentrációjú ciklohexános oldatának 9 cm³-ével, azaz 0,09 mmól titánnal. A polimerizációt ismét 50 °C hőmérsékleten és 3,79 MPa etilén-nyomáson végezzük. 19,9 g fehér polimert kapunk. Ez 4700 g polimer/g titán/óra termelékenységnek felel meg. Ezekkel az 5000, 13 000 g polimer/g átmenetifém/óra termelékenységi adatokkal szemben az I. példában a találmány szerinti eljárásnak megfelelő 2-8. kísérletek 93 000-300 000 g polimer/g átmenetifém/óra termelékenységi adatokat mutatnak. Ez azt jelzi, hogy a találmány szerinti eljárás alkalmas sokkal alacsonyabb átmenetifém-tartalmú polimer/keményítő kompozit anyagok előállítására, mint azok a polimer/keményítő kompozit anyagok, amelyeket cseppfolyós átmenetifém-vegyületek alkalmazásával készítenek.

A találmány szerinti eljárást általános kifejezésekkel írtuk le, és a példák a találmány szemléltetésére szolgálnak, ezért tekintettel kell lenni arra, hogy számos változat és módosulat vitelezhető ki anélkül, hogy a találmányi gondolattól és a találmány oltalmi körétől eltávolodnánk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás keményítőt tartalmazó polimer előállítására, amelynek során legalább egy 2-12 szénatomos olefin keményítőrészecskék, egy R_nAlX_{3-n} általános képletű szerves fémvegyület kokatalizátor – a képletben R jelentése egymástól függetlenül 1-10 szénatomos alkilcsoport, n értéke 1-től 3-ig terjedő szám, és X jelentése halogénatom – és egy Ziegler-Natta katalizátor jelenlétében polimerizálunk, *azzal jellemezve*, hogy Ziegler-Natta katalizátorként szemcsés, a periódusos rendszer IVB, VB, VIB, VIIB vagy VIII csoportjába tartozó átmenetifém-tartalmazó katalizátort használunk, a keményítő/átmenetifém molarányt 250:1 és 4000:1 között tartjuk, és a katalizátort a kokatalizátor jelenlétében érintkeztetjük a keményítővel.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kokatalizátorként 1-4 szénatomos alkilcsoportokat tartalmazó trialkil-alumínium-vegyületeket használunk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szemcsés olefin polimerizációs katalizátorként titánt és magnéziumot tartalmazó katalizátort használunk.
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szemcsés olefin polimerizációs katalizátorként 1-30 tömeg% polietilén prepolimert tartalmazó katalizátort használunk.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,

hogy kokatalizátorként trialkil-alumíniumot, előnyösen trietil-alumíniumot használunk.

6. A 3–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keményítő:titán mólarányt 250:1 és 2000:1 között tartjuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kokatalizátor:titán mólarányt 10:1 és 350:1 között tartjuk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,

azzal jellemezve, hogy a legalább egy 2–12 szénatomos olefin kiindulási anyaghoz legfeljebb 20 tömeg% mennyiségű keményítőt használunk.

5 9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olefinként etilént használunk.

10. Eljárás alakos termékek, előnyösen fóliák és tartályok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az előállítás során az 1–9. igénypontok bármelyike szerint előállított polimert használjuk.