



6245/90

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY A

ELJÁRÁS ÖSSZETAPADÓ SZEMCSÉS POLIMER ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ÖSSZETAPADÓ SZEMCSÉKBŐL ÁLLÓ POLIMER KOMPOZÍCIÓ

Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc., Danbury,
Connecticut, AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 09. 27.

Elsőbbsége: 1989. 09. 28. (413,704)

63640

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

KIVONAT

~~A találmány tárgya eljárás összetapadó szemcsés polimer előállítására és összetapadó szemcsékből álló polimer kompozíció.~~ Az eljárás során összetapadó szemcsés polimereket fluidágyas reaktorba juttatunk és katalizátor jelenlétében egymással kapcsolatba hozva polimerizációs reakcióba visszük. ^{zük} Lényege, ~~hogy A~~ polimerizációs reakciót az összetapadó szemcsés polimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten végezzük, ^{zük} miközben az összetapadó szemcsés polimerekhez mennyiségükre vonatkoztatva 0,3 tömeg% és 80 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyag jelenlétét tartjuk ^{jük} fenn, ahol a szemcsézett semleges anyag átlagos szemcsemérete 0,01 μm és 10 μm között van, ~~(ezzel a polimerek összetapadását olyan mértékben tartjuk fenn, amire az összetapadó szemcsés polimer folyamatos gyártásához szükség van.)~~ A javasolt kompozíció fluidágyas polimerizációs eljárással etilén-propilénből és/vagy etilén-propilén-diénből és/vagy polibutadiénből és/vagy propilén-etilénből álló ~~(polimere)~~ első ^{Komponens} összetevőt és korom, szilícium-dioxid vagy agyag alapú semleges második ^{Komponens} összetevőt tartalmaz, és ~~(lényege, hogy)~~ a második ^{Komponens} összetevő az első és a második ^{Komponens} összetevő ^{Komponens} össztömegéhez képest 0,3 tömeg% és 80 tömeg% közötti mennyiségben van jelen, átlagos szemcsemérete 0,01 μm és 10 μm közötti érték.

1. oldal

Ull

6245/90

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY ✓

A

000000

63640

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA KFT.

Budapest

NSZ⁵

C08F 210/12

C08F 210/16

C08F 210/18

ELJÁRÁS ÖSSZETAPADÓ SZEMCSÉS POLIMER ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ÖSSZE-
TAPADÓ SZEMCSÉKBŐL ÁLLÓ POLIMER KOMPOZÍCIÓ

Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc., Danbury,

Connecticut, AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók:

RHEE, Seung Joon

Belle Mead, New Jersey

BAKER, Edgar Chapman

Bridgewater, New Jersey

EDWARDS, David Nicholas

Charleston, West Virginia

LEE, Kiu Hee

South Charleston, Virginia

MOORHOUSE, John Henry

Kendall Park, New Jersey

SCAROLA, Leonard Sebastian

Union, New Jersey

KAROL, Frederick John

Belle Mead, New Jersey

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 09. 27.

Elsőbbsége: 1989. 09. 28. (413,704)

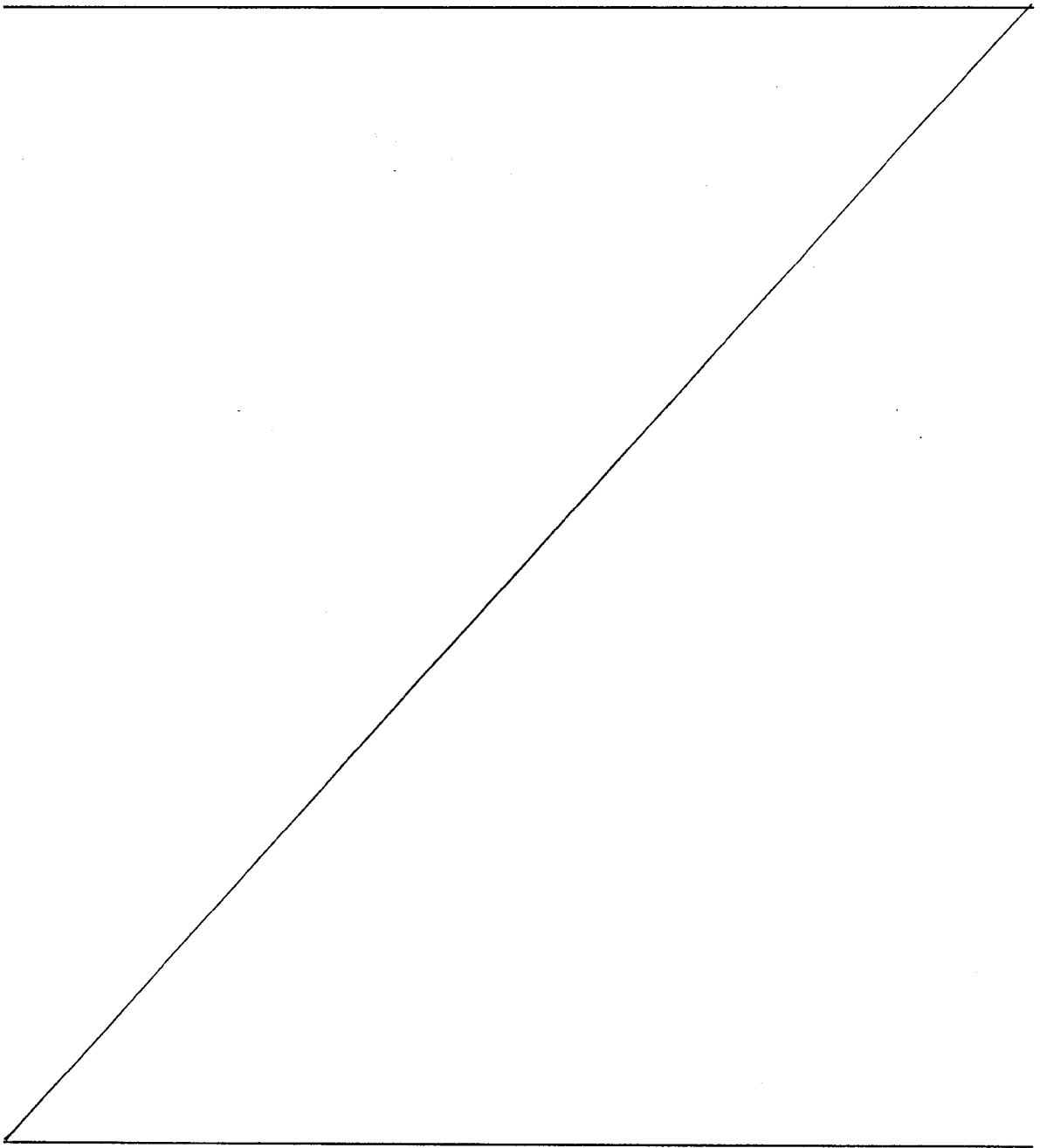
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya eljárás összetapadó szemcsés polimer előállítására, valamint összetapadó szemcsékből álló polimer kompozíció. Az eljárás során összetapadó szemcsés polimereket fluidágyas reaktorba juttatunk és katalizátor jelenlétében egymással kapcsolatba hozva polimerizációs reakcióba visszük. A javasolt kompozíció fluidágyas polimerizációs eljárással etilén-propilénből és/vagy etilén-propilén-diénből és/vagy polibutadiénből és/vagy propilén-etilénből álló polimeres első összetevőt és korom és/vagy szilícium-dioxid és/vagy agyag alapú semleges második összetevőt tartalmaz. A találmány szerinti eljárást gázfázisú reaktorokban valósítjuk meg, lényege az, hogy az összetapadó szemcsés polimer lágyulási pontját túlhaladó hőmérsékleteket biztosítunk.

A nagy aktivitású Ziegler—Natta—féle katalizátorrendszerek megalkotása új polimerizációs technológiai eljárások kifejlesztéséhez vezetett, amelyek megvalósítása során gázfázisú közeget tartalmazó reaktorokat alkalmaznak. Ilyet ismertet például az US-A 4,482,687 lsz. US szabadalmi leírás. Az ömlesztett monomeres zagyokat, illetve oldószereket hasznosító folyamatokhoz képest az említett katalizátorrendszerek számos előnyös lehetőséget biztosítanak. Az eljárások gazdaságossága az ismeretekhez képest nagyobb, továbbá biztonsága javul, mivel nincs szükség nagy mennyiségű oldószer kezelésére és visszanyerésére, a lépések kis nyomás mellett is végrehajthatók.

A gázfázisú fluidágyas reaktorok sokoldalú használhatósága vezetett oda, hogy az ezt hasznosító eljárások gyorsan elterjedtek. Az ilyen jellegű reaktorokban gyártott alfa-olefinek szükség szerint a sűrűség, a molekulatömeg szerinti eloszlás és

az olvadáskindex széles értéktartományába eső paraméterekkel jellemezhető változatokban gyárthatók. A gázfázisú fluidágyas reaktorokban ezért sikerült új és az előzőeknél jobb minőségű termékeket szintetizálni, amit a gázfázisú reaktorok flexibilitása és sokrétű alkalmazhatósága tett lehetővé, mivel ezek a reaktorok a műveleti feltételek széles értéktartományaihoz jól



illeszthetők.

A továbbiakban az "összetapadó polimer" fogalma olyan anyagot jelent, amely összetapadási vagy lágyulási hőmérséklet alatt szemcsés alakú, de az említett hőmérsékletet túllépve nagyobb részecskékké tömörödik össze, nagyobb agglomerátumokat alkot. Az "összetapadási hőmérséklet" ennek megfelelően olyan hőmérsékletet jelent, amelyen a fluidágyas reaktorban jelen levő polimer részecskéi összetapadnak, amelynél a fluidizációs folyamatok lényegében leállnak, tekintettel az ágyban jelen levő részecskék intenzív folyamatban bekövetkező összetapadására. Az ilyen összetapadás spontán módon, vagy viszonylag rövid idő alatt lerakódással következhet be.

A polimer anyag önmagában véve is, tekintettel kémiai vagy mechanikai tulajdonságaira, lehet összetapadásra hajlamos, egy másik lehetőség szerint a gyártási ciklusban kerül összetapadásra alkalmas állapotba. Az összetapadó polimereket úgy is meghatározhatjuk, mint nem szabadon ömleszthető anyagokat, mivel részecskéik hajlamosak az eredeti méreteket jelentősen meghaladó nagyságú agglomerátumokká összeállni. Az ilyen típusú polimerek a gázfázisú fluidágyas reaktorban elfogadható mértékű fluiditást mutatnak, de amikor a mozgás megszűnik, az elosztó lemezen átáramló fluidizáló gázközeg által kifejtett kiegészítő mechanikai erőhatás már nem elegendő ahhoz, hogy az agglomerátumok felemelkedjenek és a közeg újból fluidizált állapotba kerüljön. Ezeknél a polimereknél tehát az osztályozás egyik lehetősége az, hogy hozzájuk mintegy 60 cm-es szabad átfolyású nyílással ellátott tartály rendelhető zérus tartási idő mellett, míg 5 percnél nagyobb tartási idő esetén a minimális tartály-

nyílás legalább 1,2 - 2,4 m.

Az összetapadó polimereket ömlesztett állapotban megfigyelhető áramlási jellemzőikkel is megkülönböztethetjük. Ez lehet a folyási függvény. A szabadon folyó anyagokra, mint például a száraz homokra a folyási függvény értéke végtelen. A teljes mértékben álló anyagoknál ez zérus, míg a szabadon folyó polimerek esetében a 4 - 10 értékek jellemzőek, a nem szabadon folyó, esetleg összetapadó polimerekre az 1 - 3 értéktartomány állapítható meg.

A műanyag összetapadási fokát számos tényező befolyásolja, de a legfontosabb ezek között a hőmérséklet és a műanyag kristályosodási foka. A magasabb hőmérsékletek az összetapadás mértékét növelik, és ugyanúgy a kisebb kristályosodási fokú anyagoknál a nagyobb részecskékké való összetömörödéssre való hajlam fokozottabban jelentkezik, mint a nagyobb kristályosodási fokoknál. Ilyen kis kristályosodási fokú termékek a nagyon kis sűrűségű polietilén (VLDPE), az etilén-propilén-monomer (EPM), az etilén-propilén-dién-monomer (EPDM) és a polipropilén (PP) alapú kopolimerek.

Az ismert eljárások szerint a polimereket a lágyulási pontjukat nem meghaladó hőmérsékleteken állítják elő. Ennek során lényegében arra támaszkodnak, hogy a lágyulási pont fölötti hőmérsékletek alkalmazásakor erőteljes összetömörödési problémákkal kell számolni. Így például a BP Chemicals Limited által bejelentett és W088/02379 számon 1988. áprilisában közzétett nemzetközi (PCT) bejelentés szerint a polimerizációs reakció során porító hatású szervesetlen anyagokat kell mintegy 0,005 tömeg%-nál nagyobb, de 0,2 tömeg% alatt maradó részarányban al-

kalmazni, miközben a szabadalmi leírás értelmében a folyamat során az előállítandó poliolefin lágyulási pontja alatt maradó hőmérsékleteket szabad csak fenntartani. A leírás kitanításából egyértelműen következik, hogy 0,2 tömeg%-nál nagyobb arányban a porító hatású adalékanyagok felhasználását feleslegesnek, sőt előnytelennek tartják, mivel a polimerizációs vagy kopolimerizációs folyamatok javulása a gázfázisú környezetben nem észlelhető, adott esetben a 0,2 tömeg%-nál nagyobb részarányban bevitt adalékanyag károsíthatja az előállított polimer vagy a kopolimer egyes minőségi jellemzőit.

A katalizátorok hatásmechanizmusából ismert, hogy a hőmérséklet emelésével adott feltételek között a folyamatok kihozatala javul. Ezért felmerült az az igény, hogy a polimerizációs folyamatokat az összetapadó polimerek lágyulási pontja fölötti hőmérsékleteken folytassuk le, hiszen ennek komoly gazdasági eredménye lehet. Ezeken a hőmérsékleteken a polimerizált termék öblítése is hatásosabb.

Ennek megfelelően feladatunk olyan eljárás kidolgozása, amelynek révén összetapadó polimerek a lágyulási pontot meghaladó hőmérsékleteken állíthatók elő. Feladatunk továbbá az ismerteknél kedvezőbb folyási jellemzőkkel rendelkező, összetapadó szemcsékből álló polimer kompozíció kidolgozása.

A találmány alapja az a felismerés, hogy a gázfázisú közeget tartalmazó reaktorban a fluidágyas feltételeket a polimerizációs folyamattal szemben szemcsézett semleges anyag bevitele mellett kell fenntartani.

A kitűzött feladat megoldásaként olyan eljárást dolgoztunk ki összetapadó szemcsés polimer előállítására, amikor is

összetapadó szemcsés polimereket fluidágyas reaktorba juttatunk és katalizátor jelenlétében egymással kapcsolatba hozva polimerizációs reakcióba visszük, és a találmány értelmében a polimerizációs reakciót az összetapadó szemcsés polimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten végezzük, miközben az összetapadó szemcsés polimerekhez mennyiségükre vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 80 tömeg%, előnyösen mintegy 5 és mintegy 75 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyag jelenlétét tartjuk fenn, ahol a szemcsézett semleges anyag, különösen korom, szilícium-dioxid vagy agyag átlagos szemcsemérete mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm között van, ezzel a polimerek összetapadását olyan mértékben tartjuk fenn, amire az összetapadó szemcsés polimer folyamatos gyártását biztosító technológiában szükség van.

Ha szemcsézett semleges anyagként kormot választunk, a találmány szerinti eljárást célszerűen úgy valósítjuk meg, hogy mintegy 10 nm és mintegy 100 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, továbbá dibutil-ftaláttal szemben mintegy 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti abszorpciójú kormot alkalmazunk, mégpedig általában a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg%, még előnyösebben mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben. Ha viszont a szemcsézett semleges anyag szilícium-dioxid, akkor arra célszerűen a mintegy 5 nm és mintegy 50 nm közötti primer szemcseméret, a mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvények jelenléte, a mintegy

50 m²/g és mintegy 500 m²/g közötti fajlagos felület, és a mintegy 100 cm³/100 g és mintegy 400 cm³/100 g közötti dibutil-ftalát abszorpció jellemző, és azt a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti, még előnyösebben mintegy 3 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben visszük a folyamatba. Ugyancsak célszerű az a megvalósítási módja a találmány szerinti eljárásnak, amikor szemcsézett semleges anyagként mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű, mintegy 3 m²/g és mintegy 30 m²/g közötti fajlagos felületű, továbbá mintegy 20 g/100 g és mintegy 110 g/100 g közötti olaj abszorpciójú agyagot alkalmazunk, ahol előnyösen az agyagot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 12 tömeg% és mintegy 75 tömeg% közötti mennyiségben hasznosítjuk.

Különösen előnyösen valósítható meg a találmány szerinti eljárás, ha az összetapadó szemcsés polimerként etilén-propilén alapú gumikat, etilén-propilén-dién alapú termonomer gumikat, célszerűen etilén-propilén-etilidén-norbornén termonomereket vagy etilén-propilén-hexadién termonomereket, polibutadién gumikat, illetve nagy etiléntartalmú propilén-etilén blokk-kopolimereket választunk.

Igen célszerű a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítása, amikor a szemcsézett semleges anyagot a reaktorba való bevétel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

A találmány alap gondolatára támaszkodva hasonló eljárásokat dolgoztunk ki etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek, továbbá etilén-propilén gumik előállítására, ahol különösen célszerűen szemcsézett semleges anyagként kormot, illetve

szilícium-dioxidot használunk.

Ugyancsak a kitűzött feladat megoldásaként alkottuk meg azt az összetapadó szemcsékből álló polimer kompozíciót, amely fluidágyas polimerizációs eljárással etilén-propilénből és/vagy etilén-propilén-diénből és/vagy polibutadiénből és/vagy propilén-etilénből álló polimeres első összetevőt és korom, szilícium-dioxid vagy agyag alapú semleges második összetevőt tartalmaz, és a találmány szerint a második összetevő az első és a második összetevő össztömegéhez képest mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 80 tömeg% közötti mennyiségben van jelen, és az mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű részecskékből áll.

A találmány szerinti kompozíció egy különösen előnyös megvalósításában a második összetevő 10 ... 100 nm primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű tömörítvényekből álló, mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú korommal van kiképezve, ahol a korom általában 0,3 ... 50 tömeg%, célszerűen 5 ... 30 tömeg% mennyiségben van jelen.

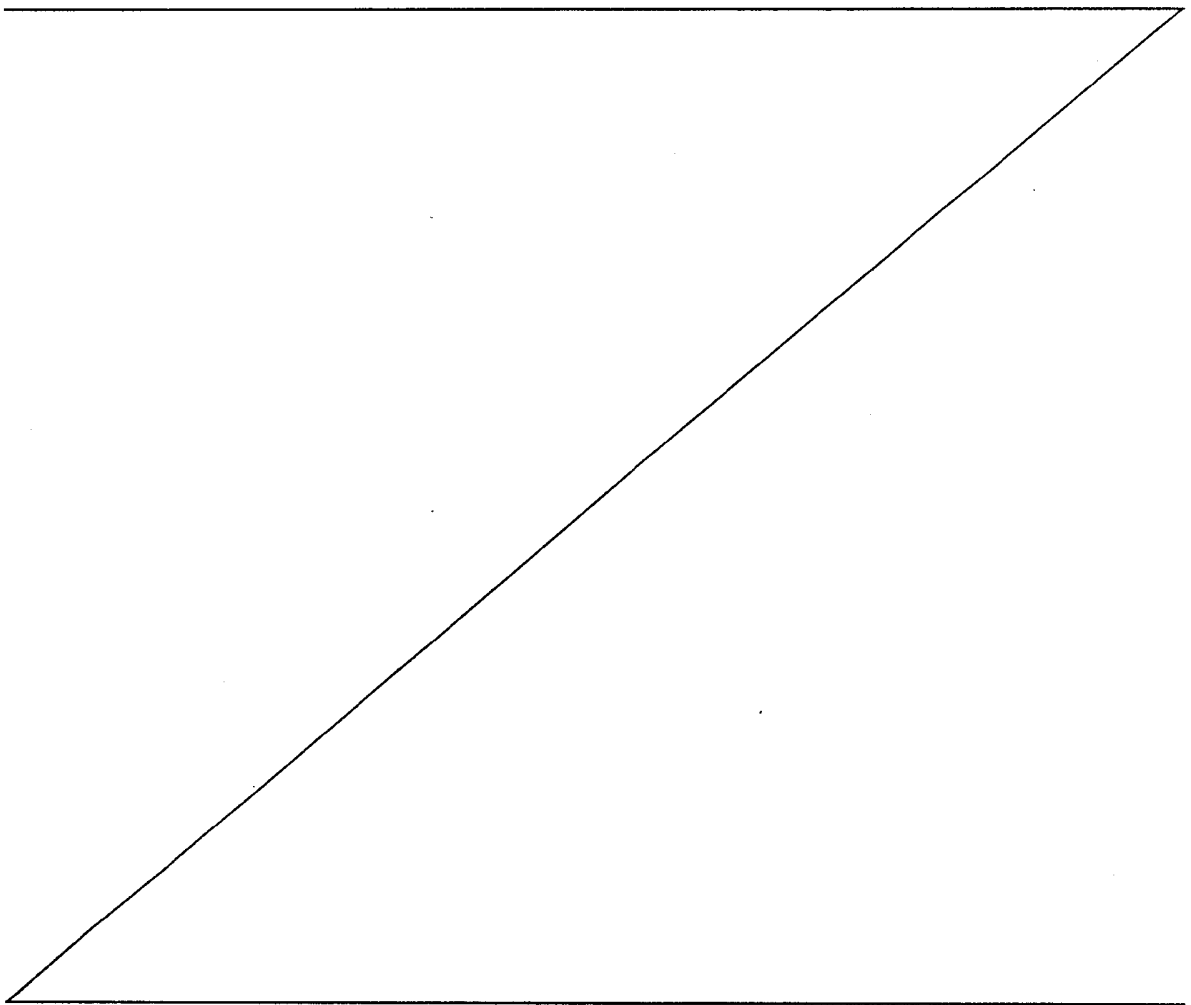
Ugyancsak előnyös a találmány szerinti kompozíciónak az a változata, amelynél a második összetevő 5 ... 50 nm primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű tömörítvényekből álló, mintegy 50 m^2/g és mintegy 500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 400 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú szilícium-dioxiddal van kiképezve, ahol a szilícium-dioxid általában 0,3 ... 50 tömeg%, célszerűen 5 ... 30 tömeg% mennyiségben

van jelen.

Egy további előnyös megvalósításában a találmány szerinti kompozíció második összetevője $0,01 \dots 10 \mu\text{m}$ átlagos szemcseméretű, mintegy $3 \text{ m}^2/\text{g}$ és mintegy $30 \text{ m}^2/\text{g}$ közötti fajlagos felületű, mintegy $20 \text{ g}/100 \text{ g}$ és mintegy $110 \text{ g}/100 \text{ g}$ közötti olaj abszorpciójú agyaggal van kiképezve, ahol az agyag részaránya célszerűen $12 \dots 75$ tömeg%.

Általában célszerű a találmány szerinti kompozíciónak az az összetétele, amelynél a második összetevő részaránya $5 \dots 75$ tömeg%.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti megvalósí-



tási módok alapján, a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az

1. **ábra:** összetapadó polimer előállítására szolgáló tipikus fluidágyas reakciórendszer vázlata, a
2. **ábra:** különböző sűrűségű polimerek lágyulási pontjait bemutató görbe, míg a
3. **ábra:** a különböző propiléntartalmú polimerek sűrűségét bemutató görbe.

A találmány szerinti eljárás megvalósításához célszerűen használhatók az ismert felépítésű, például az US-A 4,558,790 lsz. US szabadalmi leírásban bemutatott szerkezetű fluidágyas reaktorok. Az említett leírásban ismertetett elrendezéshez képest a különbség az, hogy kompresszor előtt hőcserélőt helyezünk el és a szemcsézett semleges anyag bevezetése céljából a reaktor fenékszintjén beömlést alakítunk ki, illetve a semleges szemcsézett anyagot közvetlenül a reaktornak a fenékszintjébe csatlakozó visszacsatoló vezetékébe juttatjuk. A hagyományosan gázfázisú reakciók lefolytatásával polietilén vagy etilén kopolimerek és terpolimerek előállítására alkalmazott reaktorok gyakorlatilag minden változata ugyanígy megfelel. A folyamat kezdetekor granulált polietilénből hozunk létre réteget. A polimerizációs folyamat közben a fluidágyas közeg a létrejövő polimerrészecskéket tartalmazza, benne jelen vannak a növekvő polimerrészecskék, továbbá a katalizátor szemcséi, amelyeket a polimerizálható és módosító összetevőket tartalmazó gáz halmazállapotú közeg tartanak áramlásban. Ez utóbbit olyan térfogatáramban és/vagy sebességgel juttatjuk a belső térbe, hogy a szemcsék egymástól elváljanak, belőlük fluid jellegű közeg ala-



kuljon ki. A fluidizáló gáz a kiindulási alapanyagot, az előkészítő jelleggel betáplált anyagból és a visszavezetett (recirkulált) gázból áll össze, amelyben a monomer és ha szükséges, egy vagy több módosító adalékanyag van jelen, adott esetben semleges hordozó gázt is használunk. A fluidizáló gázközeg ugyancsak tartalmazhat halogén vagy más gázt. A fluidizáló gázközeg tipikusan állhat etilénből, nitrogénből, hidrogénből, propilénből, butén és hexén monomerekből, dién monomerekből. Ezek az összetevők külön-külön és kombinációban ugyancsak alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárás hasznosításával az összetapadó polimerek számos fajtája gyártható. Ezek között említhetjük az etilén-propilén gumikat, az etilén-propilén-dién termomer gumikat, a polibutadién gumikat, a nagy etiléntartalmú propilén-etilén blokk-kopolimereket, a poli(1-butén)-t (ez bizonyos reakciófeltételek mellett gyártható), a nagyon kis sűrűségű (kis modulusú) polietiléneket, mint az etilén-butén gumikat vagy a hexéntartalmú terpolimereket, a kis sűrűségű etilén-propilén-etilidinen-norbornén és etilén-propilén-hexadién terpolimereket.

A javasolt eljárás végrehajtható a kiindulási anyagok adagonkénti vagy folyamatos beadagolásával, különösen a folyamatos gyártás a célszerű.

A találmány szerinti eljárással előállítható műanyagok két alaptípusát a következőkkel lehet jellemezni:

Az egyik műanyag olyan etilén-propilén gumi, amelyet hozzávetőlegesen 25 - 65 tömeg%-ban propilén alkot. Ez az anyag érintésre is összetapadó jellegű, 20 és 40 °C hőmérsékletű re-



aktorban igen könnyen összetömörödik, és ha legalább 2 - 5 percig pihentetjük, részecskéi nagyon hajlamosak a nagyfokú összetapadásra. A másik alaptípus az etilén-butén kopolimer, amelyet a reaktorban mintegy 50 °C és mintegy 80 °C közötti hőmérsékletet fenntartva állíthatunk elő, jellemző sűrűsége a mintegy 880 - 905 kg/m³ értéktartományba esik, olvadákindexe 1 és 20 között van és amelyet a fluidágyas reaktorban való előállítás után klórozunk vagy klór-szulfonátozunk.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során alkalmazott szemcsézett semleges anyagok lényege, hogy a polimer előállítását biztosító reakcióban lényegében nem vesznek részt, azzal szemben kémiaailag semlegesek. A legfontosabb ilyen jellemű anyagok a korom, a szilícium-dioxid, az agyagok különböző fajtái, de ezeken kívül más anyagok is említhetők. Különösen előnyösnek tekinthető a korom. A felhasznált korom jellemű anyagok primer szemcsézettségére a mintegy 10 - 100 nm közötti érték jellemző, primer struktúráját mintegy 0,1 - 10 μm nagyságú tömörítvények, agglomerátumok alkotják. A felhasznált korom fajlagos felülete célszerűen a mintegy 30 - 1500 m²/g, míg dibutil-ftaláttal (DBP) szembeni abszorpciója általában a mintegy 80 cm³/100 g és mintegy 350 cm³/100 g közötti értéktartományba esik.

A felhasználásra kerülő szilícium-dioxid sokféle válfajú lehet. Általában az amorf változatokat tekintjük előnyösekknek, amelyek primer szemcsemérete a mintegy 5 - 50 nm tartományba esik, a primer szemcsékből kialakult tömörítvényei pedig nagyjából 0,1 - 10 μm nagyságúak. A felhasznált anyagra a mintegy 2 - 120 μm szemcsenagyság a jellemző. Az alkalmazott szilícium-



-dioxid fajlagos felülete a mintegy 50 - 500 m²/g, míg dibutil-ftaláttal (DBP) szembeni abszorpciója általában a lényegében 100 - 400 cm³/100 g tartományba esik.

Mint említettük, ugyancsak előnyösnek tekinthető az agyagok bevitele a folyamatba, amelyeknek célszerű szemcsenagysága mintegy 0,01 - 10 μm tartományba esik, fajlagos felületük pedig mintegy 3 - 30 m²/g. Olajjal szembeni abszorpciójukra a mintegy 20 - 100 g/100 g érték jellemző.

A folyamatba bevitt szemcsézett semleges anyag mennyiségét általában ennek az anyagnak a fajtája, továbbá az előállítani kívánt polimer típusa határozza meg. Ha szemcsézett semleges anyagként kormot vagy szilícium-dioxidot választunk, általában a végtermékben részarányuk mintegy 0,3 - 50 tömeg%, előnyösen mintegy 5 - 30 tömeg%. Az agyagok esetében a semleges szemcsézett anyag részaránya a végtermékben végülis a mintegy 0,3 - 80 tömeg%, célszerűen a mintegy 12 - 75 tömeg% értéktartományba esik.

A polimerizációs folyamathoz felhasznált reaktor belsejébe a szemcsézett semleges anyagot általában a reaktor fenéklemézén keresztül juttatjuk, de beadagolhatjuk a reaktor belsejével visszacsatolásban levő, a reaktor fenéklemézéséhez csatlakozó visszacsatoló vezetékbe is. A szemcsézett semleges anyagot a reaktorba való bejuttatás előtt célszerű megfelelő módon kezelni abból a célból, hogy belőle a nedvesség és az oxigén maradványát a lehető legnagyobb mértékben eltávolítsuk. Ez például végrehajtható úgy, hogy az anyagot nitrogénnel átöblítjük és hagyományos módon hevítjük.

A találmány szerinti eljárás megvalósításához szükséges



fluidágyas reaktorrendszer egy igen célszerű kiviteli alakját a rajz mutatja be. Egy különösen előnyös megoldást az 1. ábrán láthatunk, amelynél 12 reakciózónát és 14 sebességredukáló zónát tartalmazó 10 reaktor van.

A reakciózóna magasságának és átmérőjének aránya általában a mintegy $2,7 : 1$ és a mintegy $5 : 1$ közötti értéktartományban változhat. Ez nem kizárólagos értéktartományt jelent, a kívánt kihozataltól, gyártási kapacitástól függően az említett tartományba esőknél kisebb és nagyobb értékek egyaránt biztosíthatók. A 14 sebességredukáló zóna keresztmetszeti felülete általában a 12 reakciózóna keresztmetszeti felületének legalább mintegy $2,5$ -szöröse, legfeljebb mintegy $2,9$ -szerese.

A 12 reakciózónában a növekvő polimerrészecskéket befogadó ágyazat van, amelynek anyagát a polimerrészecskék és a kis mennyiségű katalizátor képezi. Ezeket a polimerizálható és módosítható gáz alakú komponensek folyamatos árama tartja fluid állapotú ágyazatban, a gázt a szükség szerinti mértékben a reakciózónába visszacsatoló vezetéket alkalmazunk. A kívánt mértékű fluidizációs folyamat fenntartása érdekében az ágyazaton keresztül áramló gáz sebességfeleslegének túl kell lépnie a fluidizációhoz szükséges minimális értéket, amely általában a mintegy $0,06 - 0,25$ m/s tartományba esik. A tényleges sebesség mindenkor a termék átlagos szemcsenagyságától függ. A gáz sebességfeleslege általában legalább $0,3$ m/s a fluidizációs folyamathoz szükséges minimális értékhez képest, amely a mintegy $0,36 - 1,83$ m/s tartományba esik. A sebességfelesleg nem lépi túl az esetek többségében a hozzávetőlegesen $1,83$ m/s értéket, általában nagyjából $1,68$ m/s alatt marad.



A fluidágyban levő részecskék elősegítik, hogy a rétegben különálló "forró pontok" alakuljanak ki, előnyösen befolyásolják a katalizátor eloszlását és így a katalitikus folyamatok lezajlását a reakciózónában. A reaktor üzemeltetésének megindulásakor a gázáramlás beindítása előtt a szemcsézett polimerből bázist készítünk. Ez a bázis a kialakítandó polimerből vagy attól eltérő anyagból állhat. Ha attól eltérő, azt a készülő polimer részecskéktől az utóbbiak előállításának mértékében eltávolítjuk. Az előállítandó polimer részecskékből álló fluidágyal adott esetben célszerű lehet a kiinduláskor létrehozott ágyat felváltani.

A polimerizációs folyamatban alkalmazott katalizátorok sok esetben oxigénnel szemben érzékenyek. Ennek megfelelően a fluidágyas reakcióban felhasználásra kerülő katalizátort 16 tartályban raktározzuk, amelyben a raktározott anyaggal szemben semleges viselkedő gázból, például nitrogénből vagy argonból biztosítunk védő hatású atmoszférát.

A fluidizációt úgy érzük el, hogy az ágyzatba és azon keresztül nagy térfogatáramban fluid közeget vezetünk. A térfogatáram általában mintegy 50 - 150-szer lépi túl a készítéshez szükséges fluidáram intenzitását. Ez a nagy visszacsatolási ütem lehetővé teszi, hogy a fluidágyat fenntartó sebességfelesleget biztosítani tudjuk. A fluidágy az esetek többségében sűrű réteget alkot, benne a részecskék külön-külön, egyedi módon mozognak, amit a gáznak az ágyon való átáramlása biztosít. A fluidágy lényegében legalább akkora nyomásesést okoz, mint amennyi az ágy tömegének és keresztmetszetének hányadosa. Ehhez képest valamivel nagyobb nyomásesések is kialakulhatnak. Így a nyomás-

esés értéke a reaktor geometriai felépítésének ugyancsak függvénye.

A folyamatba 18 beömlésen keresztül előkészítő gázt juttatunk, amely 22 visszacsatoló vezetéken át áramlik. Az előkészítő fluid állapotú közeg egyébként 24 hőcserélő és a 14 sebességredukáló zóna között ugyancsak bevezethető a 22 visszacsatoló vezetékbe. A visszacsatolt gázáram összetételét 21 gázelemző készülék követi, jelei alapján az előkészítő gázáram összetétele és térfogatáramlása úgy szabályozható, hogy a reakciózónában lényegében állandó jelleggel stabil gázösszetételű atmoszféra legyen fenntartható.

A 21 gázelemző hagyományos felépítésű készülék, amely ismert módon működik, kijelzi a visszacsatoló vezetékben áramló gáz összetételét és kimenő jele alapján ismert módon a betáplálás szabályozható. A készülék önmagában ismert felépítésű, különböző típusai széles választékban áll rendelkezésre. A 21 gázelemző a 14 sebességredukáló zóna és a 38 elosztó között tetszőleges ponton elhelyezhető, célszerűen 30 kompresszor kiömlése után van beiktatva.

A fluidizációs folyamat teljessé tétele céljából a visszacsatolt gázáramot és szükség esetén az előkészítő gázáram egy részét a 22 visszacsatoló vezetéken keresztül 26 beömlésen juttatjuk a 10 reaktorba, ahol a 26 beömlés az ágyazat alatt helyezkedik el. A 26 beömlés fölött 28 gázelosztó lemez van elrendezve, aminek feladata a gáz egyenletes elosztatása és így a fluidágy egyenletes szerkezetének létrehozása, illetve a részecskék megfogása a fluid közeg áramlásának megszűnése után. Az ágyazaton átáramló gázáram abszorbeálja a polimerizációs re-

akcióban keletkező hőt.

A reaktorba belépő gázáramnak az ágyazat anyagával nem reakcióba lépő része a visszacsatoló gázáram részévé válik, amely a 12 reakciózónát elhagyva a 14 sebességredukáló zónába kerül, itt a benne levő, vele elvitt részecskék jelentős része belőle kiválik és az ágyba visszahullik, vagyis a 10 reaktort elhagyó gázáramban a szilárd részecskék mennyisége minimálisra csökkenthető.

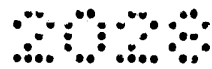
A 30 kompresszort elhagyó visszacsatoló gázáram a 10 reaktorba a 26 beömlésen jut vissza, vagyis a 10 reaktor fenékrészénél. Innen újból a 28 gázelosztó lemezhez és ezen keresztül a fluidágyba áramlik. A 10 reaktor bemeneténél 32 terelőlap van célszerűen elrendezve, ami lehetővé teszi, hogy a gázáramban levő polimerrészecskék lerakódását és nagyobb tömörítvénné való összeállását elkerüljük, az esetleg lerakódott vagy befogott folyékony vagy szilárd részecskéket az áramlásban tartsuk vagy oda visszajuttassuk.

A 32 terelőlap általában gyűrű alakú korongszerű lemez, amelyet a 26 beömléstől meghatározott távolságon helyezünk el, amit 32a távtartó elemekkel állítunk be. A 32 terelőlapnak az a feladata, hogy a belépő, visszacsatolt gázáramot középponton felfelé áramló résszé és kerületén gyűrű alakban lefelé áramló résszé ossza fel, ahol az utóbbi a 10 reaktor alsó oldalfalai mentén mozog. A gázáramok ezt követően a 28 gázelosztó lemez alatti 26a keverőkamrában összekeverednek és 27 védőernyőn haladnak át, majd a 28 gázelosztó lemez 29 nyílásaiba, illetve 36a és 36b fedőlemeibe jutnak, onnan kerülnek a fluidizált anyagot tartalmazó ágyba.



A 26a keverőkamrában, annak középponti tartományában felfelé áramló gáz elősegíti a 26a keverőkamra alsó részében a folyadékcseppeknek az áramló közegben való tartását, illetve a befogott folyadékszemcséknek a fluidágyas közegbe való szállítását, amikor a reaktor kondenzációs üzemmódban működik. A kerületi áramlás segítségével minimálisra lehet csökkenteni a fenékrész tartományában a szilárd részecskék felhalmozódását, mivel az lényegében letisztítja a reaktorfalak belső felületét. A kerületi áramlás ennek megfelelően a falaknál esetleg megfogott vagy a fenéknél felhalmozódó folyadékrészecskék újbóli atomizálását és folyamatba vitelét segíti elő, ami különösen akkor fontos, ha a visszacsatolt gázáramban a folyadék mennyisége viszonylag nagy. Mint említettük, a 32 terelőlap gyűrű alakú, így a 26a keverőkamra belsejében középponti felfelé irányuló és külső kerületi áramlást hoz létre, ezért a reaktor a folyékony alsó réteggel az ismert megoldásoknál jelentkező problémák nélkül üzemeltethető, a 10 reaktor fenékrészén a szilárd anyagok lényegében nem halmozódnak fel.

A fluidágyas zóna hőmérséklete lényegében három tényezőtől függ, mégpedig (1) a katalizátor bevezetésének ütemétől, amivel a polimerizáció ütemét és az ezzel kapcsolódó hőfelszabadulás ütemét állítjuk be; (2) a visszacsatolt gázáram hőmérsékletétől; és (3) a fluidágyon keresztül mozgó visszacsatolt gáz alakú közeg térfogatáramától. Természetesen a fluidágyba a visszacsatolt gázárammal együtt vagy külön lépésben bejuttatott folyadék mennyisége ugyancsak hatással van a hőmérsékletre, hiszen ez a folyadék a fluidágyas közegben elpárolog és az általa okozott hőelvonás a hőmérsékletet csökkenti. Általában a poli-



mer gyártásának ütemét a katalizátor beadagolásának ütemével szabályozzuk. Az ágyazat hőmérsékletét lényegében állandó értéken tartjuk, stabil jelleggel egy adott feltételrendszer tartunk fenn, mégpedig a reakcióhő elvonásának biztosítása révén. Az állandóan stabil műveleti rendszer lényegében a dinamikus egyensúlyt jelenti, amikor időben a rendszer állapota nem változik, a változásokat folyamatosan kiegyenlítjük. Ennek megfelelően a folyamatban keletkező hő mennyiségét az eltávolított hő mennyiségével tartjuk egyensúlyban, ennek során a rendszerbe ugyanannyi anyagot juttatunk, mint amennyit elvezetünk. Mindezek eredményeként a reakciórendszer minden egyes pontján időben állandó hőmérsékleti, nyomási és összetételi viszonyok uralkodnak. Az ágyazat felső részében lényegében a hőmérsékletgradiens is zérushoz közeli értékű. Az ágy alsó részénél viszont a 28 gázelosztó lemez fölötti rétegben vagy zónában, például mintegy 1,8 - 3,6 m magasságig a hőmérséklet változása figyelhető meg, ami annak következménye, hogy a belépő fluid közeg és az ágyazat további részei között hőmérsékletkülönbség áll fenn. Az említett alsó réteg fölötti részeken azonban a fluidágyas közeg hőmérséklete állandó és a kívánt maximális értéken tartható.

A gázáram jó eloszlása igen fontos szerepet játszik a reaktor működési hatékonyságának biztosításában. A fluidágyas közeg a növekvő és kialakuló szemcsés polimerrészecskéket, valamint a katalizátorrészecskéket tartalmazza. Amíg a polimerrészecskék forrók és kisebb vagy nagyobb mértékben aktívak, lerakódásukat meg kell akadályozni, mivel ha nyugvó tömeget alkotó részük kialakul, a katalizátor aktív hatása megszűnik, a poli-

merrészecskék összeolvadhatnak és szélsőséges esetben a reaktoron belül olyan szilárd anyagtömeg alakulhat ki, amelyet csak nagy nehézségek, jelentős költségek és hosszú üzemszünet árán lehet eltávolítani. Mivel a kereskedelmi forgalomba kerülő hagyományos reaktoroknál a fluidágyas közeget akár több tonnányi anyagból hozzák létre, igen nagy gondot kell fordítani az ilyen mennyiségű szilárd anyag bevezetésére és eltávolítására. Ezért a recirkulált fluid közeg térfogatáramlását elegendően magas szinten kell biztosítani ahhoz, hogy a reaktor belsejébe bevezetett összetevőkből a fluidágyas közeg mindenütt kialakulhasson.

A visszacsatoló gázáramban minden olyan fluid közeg jelen lehet, amely a katalizátorral és a reakcióba lépő anyagokkal szemben semleges és amely, ha kiindulási állapotában folyadékot alkot, a fluidágyas környezetben uralkodó hőmérséklet hatására elpárolog. A további anyagokat, mint például a katalizátort aktiváló vegyületeket, ha szükséges, célszerűen a 30 kompresszor kiömlése utáni ponton juttatjuk a rendszerbe. Erre a célra kiválóan alkalmas a 38 elosztó, amely 40 vezetéken keresztül kapcsolódik a 22 visszacsatoló vezetékbe.

A találmány szerinti eljárás már bemutatott lényege az, hogy a fluidágyat tartalmazó 10 reaktort a polimerrészecskék lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten működtetjük. A lágyulási pont általában a műanyag sűrűségétől függ, mint azt a 2. ábrán mutatjuk be. Így például a $0,860 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű etilén-propilén gumik lágyulási pontja mintegy $30 \text{ }^\circ\text{C}$, míg ha a sűrűség mintegy $0,900 \text{ g/cm}^3$ értékű, a lágyulási pont $67 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre emelkedik.

A 10 reaktorban a fluidizált közeget befogadó tartományban mintegy $6,9 \cdot 10^6$ Pa-ig terjedő nyomást tartunk fenn. Célszerűen a nyomás a mintegy $1,72 \cdot 10^6$ Pa és mintegy $3,47 \cdot 10^6$ Pa közötti értéktartományba esik, ahol a nagyobb nyomások a hőátadási folyamatokat segítik elő, mivel a nyomás növekedése révén a gáz térfogatára számított hőkapacitás szintén növelhető.

A találmány szerinti eljárás megvalósításához ismert katalizátorokat alkalmazunk, mégpedig általában átmeneti fémekre épülő kompozíciókat, amelyeket 42 beömlésen keresztül a 28 gázelosztó lemez szintje fölött juttatunk a fluidágyas közegbe, mégpedig akár szakaszosan akár pedig folyamatosan. A katalizátort célszerűen olyan ponton adagoljuk a folyamatba, ahol a polimer részecskékkel való jó összekeveredése biztosítható. Ezt viszonylag könnyen érhetjük el akkor, ha a katalizátort a 28 gázelosztó lemez szintje fölött injektáljuk a fluidágyas közegbe, ezzel a polimerizációs folyamat hatékonyságát is javítjuk. Mivel nagy aktivitású katalizátorokat használunk, a 28 gázelosztó lemez alatt bejuttatott katalizátor hatására esetleg a polimerizációs folyamat már a bejuttatás szintjén megkezdődik és így a létrejövő polimer anyag a 28 gázelosztó lemez nyílásait eltömheti. A fluidágyas közegbe való közvetlen beinjektálás további előnye, hogy a katalizátor az ágyazat teljes térfogatában viszonylag egyenletesen tud eloszlani, nehezen alakulnak ki lokális koncentrációcsúcsok, ahol "forró pontok" létrejötte mellett a nagy katalizátorkoncentráció jellemző. A katalizátort a reaktorba célszerűen a fluidágyas közeg alsó részébe vezetjük, ezzel eloszlásának nagyfokú egyenletességét érhetjük el, minimális mértékűvé válik a katalizátornak a visszacsatoló gáz-

áramba való bejutása és így korlátozódik annak lehetősége, hogy a visszacsatoló vezetékben és a hőcserélőben esetleg polimerizációs folyamatok kezdődjenek meg, amelyek mind a vezetéket, mind a hőcserélőt eltömni képes polimer anyag létrejöttéhez vezethetnek.

A 10 reaktorba a szemcsézett semleges anyagot 31 edényből adagoljuk a folyamatba, mégpedig 31a vezetéken keresztül. A szemcsézett semleges anyagot semleges hatású gáz viszi magával, a 31a vezeték pedig csatlakoztatható a 10 reaktorhoz, vagy 31b vezetéken át a 22 visszacsatoló vezetékre.

A szemcsézett semleges anyagot a katalizátorral szemben semleges gázzal kell továbbítani. Ez lehet nitrogén vagy argon, célszerűen ugyanolyan gázt hasznosítunk erre a célra, mint amellyel a katalizátort visszük a folyamatba.

A fluidágyas közegben a polimer anyag előállításának üteme a katalizátor beadagolásának és a recirkuláló rendszerbe bejuttatott monomer(ek) koncentrációjának függvénye. Az előállítás ütemét megfelelően lehet szabályozni azáltal, hogy a katalizátor beadagolásának ütemét szabályozzuk.

Az üzemeltetési feltételek egy adott rendszerében a fluidágyas közeget általában egy adott magasságig tartjuk fenn, mégpedig úgy, hogy a közegből a szemcsézett polimer termék előállításának ütemében ez utóbbit eltávolítjuk. Ha a fluidágyas közeg tartományát és a recirkuláló vezetéket, illetve a hűtőrendszert megfelelő mérőműszerekkel látjuk el, ezzel hasznos információk nyerhetők az ágyzatban bekövetkező hőmérsékletváltozásokról, aminek alapján a kezelő személyzet vagy esetleg hagyományos felépítésű automatikus ellenőrző rendszer a szükséges

beavatkozásokat megteheti, így a visszacsatoló gázáram hőmérséklete beállítható, a katalizátor beadagolásának üteme a kívánt mértékben szabályozható.

Amikor a szemcsézett polimer anyagú terméket a 10 reaktorból eltávolítjuk, kívánatos a fluid közegnek a terméktől való elválasztása és a 22 visszacsatoló vezetékbe való juttatása. Ezt a feladatot a műszaki gyakorlatból ismert számos lehetőség megvalósításával lehet ellátni. Az egyik ilyen lehetőséget az 1. ábra mutatja. A 10 reaktort 44 kiömlésnél elhagyó, a fluid közeget és a végterméket tartalmazó keverék 46 ülepítő tartályba jut, mégpedig 48 szelepen keresztül, amely nyitott állapotában az áramlással szemben minimális ellenállást mutat. Ez például golyós szelep. A 46 ülepítő tartály fölött és alatt 50 és 52 szelepek helyezkednek el, ezek hagyományos felépítésűek, az utóbbi utat engedélyez a végterméknek 54 tartályba való továbbításához. Az 54 tartályhoz 56 szellőző tartozik, illetve vele 58 gázbevezető egység kapcsolódik. Az 54 tartály alsó részében 60 ürítő szelep van elrendezve, amely nyitott állapotában a végterméket elszállító berendezéshez engedélyez áramlási utat. Ha az 50 szelep nyitott állapotban van, a fluid közeg 62 tartályba jut. A 46 ülepítő tartályból így módon nyert fluid közeg 64 szűrőn át 66 kompresszorba jut, innen 68 vezetéken át áramoltatható a 22 visszacsatoló vezetékbe.

Az 1. ábrán bemutatott elrendezés tipikus üzemállapotában a 48 szelep nyitott, az 50 és 52 szelep zárva van. A 46 ülepítő tartályba az előállított termék a fluid közeggel együtt jut. A 48 szelepet adott idő elteltével lezárjuk, a terméket a 46 ülepítő tartályban hagyjuk felhalmozódni. Ezután az 50 sze-

lepet nyitjuk, a 46 ülepítő tartályból a felhalmozódott fluid közeg a 62 tartályba áramlik, amelyből a 66 kompresszor révén folyamatosan a 22 visszacsatoló vezetékbe juttatható. Ezután az 50 szelepet lezárjuk, az 52 szelep nyitásával a 46 ülepítő tartályban levő szilárd anyagot az 54 tartályba áramoltatjuk. Ezután az 52 szelepet zárjuk, az 54 tartályban levő anyagot semleges gázzal, például nitrogénnel átöblítjük, ezt 58 beömlésen keresztül vezetjük be és az 56 szellőzőn át távolítjuk el. Ezt követően az 54 tartályból 60 szelepen keresztül a szilárd anyag elvezethető, az 20 vezetéken át a raktározás helyére szállítható.

A szelepek működtetésének időbeni kiosztása hagyományos, ismert felépítésű programozott vezérlő berendezésekkel biztosítható. Ez a műszaki megoldás önmagában jól ismert és ugyancsak ismert az a megoldás, hogy a szelepeken időszakosan gázt áramoltatunk át, amellyel a szelepeket a bennük esetleg felhalmozódott szilárd részecskéktől megtisztítjuk, míg a gázáramot a 10 reaktorba vezetjük.

A találmány tárgyát a továbbiakban még részletesebben példák bemutatásával ismertetjük.

A példák megvalósítása során az etilén-propilén gumi (EPR) lágyulási pontját a 2. ábrára támaszkodva, az anyag sűrűsége alapján határoztuk meg. Ez esetben is, mint általában a polimer lágyulási pontja a sűrűséggel csökken. A polimer olvadáskindexe és granulált polimer anyag esetén a felületen jelen levő szemcsés anyag a lágyulási pontot befolyásolhatja. A különböző sűrűségű etilén-propilén gumik lágyulási pontjait tágulásmérővel (dilatométerrel) határoztuk meg, az eredményeket a

2. ábra mutatja be. Másrészt viszont az etilén-propilén kopolimerek (EPM) és az etilén-propilén-dién terpolimerek (EPDM) sűrűsége a polimerben levő propilén részarányának növekedésével csökken, amint azt a 3. ábra mutatja. Ezért az etilén-propilén gumi propiléntartalmának mérésével a 2. és 3. ábra alapján a polimer lágyulási pontja meghatározható.

A következőkben bemutatandó példák mindegyikénél az etilén-propilén kopolimerek és az etilén-propilén-dién terpolimerek polimerizációját ismertetjük, mégpedig Ziegler—Natta—féle katalizátorrendszer alkalmazásával, ahol az egyik katalizátor titánium alapú, míg a másik vanádium alapú, ahol az utóbbi kokatalizátort és promotor összetevőt tartalmaz. Kokatalizátorként triizobutil-alumíniumot (TIBA) vagy trietil-alumíniumot (TEAL) használtunk. A promotor összetevőt freon vagy kloroform alkotta. Ez utóbbira lényegében csak a vanádium alapú katalizátornál volt szükség. Mivel a polimerizációs reakcióhoz a kokatalizátort és a promotort csak kis mennyiségekben kell felhasználni, izopentánnal belőlük mintegy 5 – 10 tömeg%-os oldatot készítettünk és ezt juttattuk a reaktorba, amivel a beadagolás ütemének szabályozását könnyítettük meg. A reaktor nyomását mintegy $2,1 \cdot 10^6$ Pa értéken tartottuk. Az etilén parciális nyomása általában hozzávetőlegesen $8,3 \cdot 10^5$ Pa volt vanádium alapú katalizátor alkalmazása esetén, míg ha a katalizátor titánium alapú volt, a példákban nem említett egyéb értékek esetében ez $3,45 \cdot 10^5$ Pa körüli volt. A fluidágyas reaktorban a gáz sebességfeleslege a mintegy 0,48 – 0,82 m/s értéktartományba esett. Legfontosabb változó paramétereknek a reaktor hőmérsékletét és a propilén parciális nyomását tekintettük.

Ezeknél a polimereknél a sűrűséget vagy a propiléntartalmat úgy szabályoztuk, hogy a propilén (komonomer) parciális nyomását megfelelő értéken tartottuk, amivel a propilén és etilén C_3/C_2 molarányát befolyásoltuk. Minél nagyobb volt a molarány a reaktoron belül, a polimer annál kisebb sűrűségét és az előállítandó polimer annál nagyobb propiléntartalmát észleltük. Minden futtatás kezdete előtt ezért a C_3/C_2 molarányt olyan alacsony értéken tartottuk, amennyi elegendő volt ahhoz, hogy a megfelelő polimerizációs feltételek alakuljanak ki, legalábbis három polimerizációs folyamat részére. A polimer sűrűségének csökkentése céljából ezután a molarányt a propilén parciális nyomásának fokozatos növelésével a következő magasabb szintre emeltük. Ezután három futtatást hajtottunk végre, mielőtt a propilén parciális nyomását tovább növeltük volna. A propilén parciális nyomásának növelése azt eredményezte, hogy a polimer sűrűsége lecsökkent és ugyanúgy csökkenés volt megfigyelhető a polimer lágyulási pontjára is. Amikor az előállított polimer lágyulási pontja a reaktor üzemeltetési hőmérsékletéhez közel került, vagy azt túlhaladta, a polimerből készülő műanyag fluidizációja megszűnt, mivel a polimerrészecskék összetömörödtek és így a csatornás áramlás rendkívül kedvezőtlen feltételei jöttek létre.

Amikor a propilén és az etilén molarányát megfelelő módon választjuk, az etilén-propilén gumik propiléntartalma a reaktor hőmérsékletének növelésével csökkenthetővé válik. Ez mind a vanádium, mind a titán alapú katalizátorrendszerek mellett jól megfigyelhető. Adott sűrűségű és propiléntartalmú etilén-propilén gumik gyártásához nagyobb reaktorhőmérsékletek mel-

lett a propilén és az etilén mólarányát kellett növelni, legalábbis a kisebb hőmérsékletű polimergyártás feltételeihez képest.

Az olvadákindexet (folyásindexet) a hidrogén és etilén mennyiségére jellemző H_2/C_2 mólarány szabályozásával lehetett befolyásolni. Az említett mólarányt a reaktoron belül növelve a kapott etilén-propilén gumik olvadákindexe növekedett. A nagy olvadákindexű granulált etilén-propilén gumik előállítása általában nehezebb, mint a kis olvadákindexűeké a fluidágyas reaktorok felhasználásával. Az etilén-propilén-dién terpolimerek gyártásához felhasznált dién 5-etilidén-2-norbornén volt. A gáz alakú közeget az említett összetevőkön túl nitrogén alkotta. Az etilén-propilén gumikban jelen levő propilén és 5-etilidén-2-norbornén részarányát infravörös spektroszkópiás módszerekkel mértük. Az etilén-propilén gumikban jelen levő szemcsézett semleges anyag mennyiségét termogravimetriai analízissel tudtuk megállapítani.

1. PÉLDA

Elsőnek szemcsézett semleges anyag hozzáadása nélkül etilén-propilén kopolimert kívántunk gyártani a lágyulási pontot nem meghaladó reaktorhőmérséklet mellett.

Vanádium alapú katalizátor jelenlétében a reaktor 20 °C hőmérsékletének biztosítása mellett az etilén-propilén kopolimer gyártását kíséreltük meg pilot jellegű fluidágyas reaktorban, amelynek belső átmérője mintegy 4,2 m volt. A 2. ábra tanúsága szerint ez a reaktorhőmérséklet mintegy 10 °C-kal kisebb, mint az előállítani kívánt etilén-propilén gumi lágyulási

pontja. Kokatalizátorként és promotorként triizobutil-alumíni-
mot és kloroformot alkalmaztunk. A H_2/C_2 arány tipikus értéke
mintegy 0,003 volt. A gáz sebességfeleslegére mintegy 0,54 m/s
érték adódott. A reaktorban a műanyag nem tömörödött össze, le-
hetőség volt granulált etilén-propilén kopolimer előállítására,
az anyagra a $0,864 \text{ g/cm}^3$ sűrűség és a 0,77 dg/10 perc olvadék-
index volt jellemző. A termék propiléntartalma mintegy 35 tö-
meg%-nak adódott.

A 2. példa azt mutatja be, hogy milyen problémákkal kell
számolni akkor, ha hagyományos módon, tehát szemcsézett semle-
ges anyag hozzáadása nélkül próbálunk meg a lágyulási ponthoz
közelálló hőmérsékleten műanyagot gyártani.

2. PÉLDA

Az 1. példa szerinti reaktort hasznosítottuk, ugyanazt a
katalizátort, kokatalizátort, promotort, H_2/C_2 (hidrogén/eti-
lén) arányt, valamint a gáz ugyanolyan sebességfeleslegét biz-
tosítottuk. A cél ezúttal is granulált etilén-propilén kopoli-
mer műanyag előállítása volt, a reaktorhőmérsékletet $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra
választottuk. A 2. ábra bizonyítja, hogy ez a hőmérséklet igen
közel áll az etilén-propilén kopolimer lágyulási pontjához, ha
mintegy $0,860 \text{ g/cm}^3$ és mintegy $0,865 \text{ g/cm}^3$ közötti sűrűségű
anyagot használunk. A reaktor megfelelően működött, ha a mű-
anyagra a mintegy $0,870 \text{ g/cm}^3$ és mintegy $0,868 \text{ g/cm}^3$ közötti
sűrűség volt jellemző, miközben a C_3/C_2 arány értéke 0,325-ről
0,376-ra növekedett. Az anyagban mintegy 31,7 tömeg%, illetve
34,1 tömeg% propilén volt, amikor a C_3/C_2 arány értéke 0,325,
illetve 0,376 volt.

Ha a C_3/C_2 arány értékét 0,376-ról 0,403-ra növeltük, megfigyelhető volt, hogy a műanyag $0,868 \text{ g/cm}^3$ alatti sűrűségűvé vált, a fluidizációs folyamat hirtelen leállt, az anyagban csatorna jellegű gázáramlás alakult ki és ezt a fluidágyas közegben mérhető nyomásesés hirtelen csökkenése bizonyította. Ekkor a reaktort leállítottuk, belőle viszonylag nagy méretű tömörítvényeket és anyagdarabokat emeltünk ki. A tömörítvények elemzése azt mutatta, hogy mintegy $0,867 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű és $0,97 \text{ dg/10 perc}$ olvadékindexszel jellemzett polimer keletkezett, amelyben a propiléntartalom hozzávetőlegesen 35 tömeg% volt.

A következő, 3. példa azt kívánja bemutatni, hogy a folyamat milyen feltételek között zajlik, ha a műanyag lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleteket választunk.

3. PÉLDA

Az 1. példa szerinti reaktort hasznosítottuk, ugyanazt a katalizátort, kokatalizátort, promotort, H_2/C_2 (hidrogén/etilén) arányt, valamint a gáz ugyanolyan sebességfeleslegét biztosítottuk. A cél ezúttal is granulált etilén-propilén kopolimer műanyag előállítása volt, a reaktorhőmérsékletet 40 °C -ra választottuk. A 2. ábra bizonyítja, hogy ez a hőmérséklet túllépi az etilén-propilén kopolimer lágyulási pontját, ha legfeljebb mintegy $0,873 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű anyagot használunk. Ha a propilén és etilén mólarányát (C_3/C_2) 0,374 értékre növeltük, a fluidágyas reaktor fluidállapotának megszűnése, illetve a csatornás légáramlás kialakulása a 2. példa szerinti jelenségekkel kísértén jött létre, vagyis a reaktor önmagától leállt. Ez

esetben is belőle viszonylag nagy méretű tömörítvényeket és anyagdarabokat emeltünk ki. A tömörítvények elemzése azt mutatta, hogy mintegy $0,866 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű és $0,31 \text{ dg/10 perc}$ olvadákindexszel jellemzett polimer keletkezett, amelyben a propiléntartalom hozzávetőlegesen 34 tömeg% volt.

A következő, 4. példa azt kívánja bemutatni, hogy a reaktor nem működtethető a polimer lágyulási pontjával egyenlő vagy azzal közeli hőmérsékleteken, tekintet nélkül arra, hogy milyen katalizátorrendszert választunk.

4. PÉLDA

A katalizátorrendszer alapja titán volt, a reaktor hőmérsékletét a lágyulási ponthoz közel, illetve az alatt választottuk meg.

Mivel vanádium alapú katalizátorrendszer alkalmazása mellett az etilén-propilén kopolimerek gyártása a lágyulási pontot meghaladó reaktorhőmérsékletek mellett gyakorlatilag lehetetlen volt, tekintettel a reaktort üzemképtelenné tevő tömörítvények és nagy anyagdarabok kialakulására, a lágyulási pont alatt maradó és ahhoz közeli, azaz mintegy $20 \text{ }^\circ\text{C}$ és mintegy $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten titán alapú katalizátorrendszer felhasználásával próbálkoztunk. A reakciókat minden esetben az 1. példa szerinti feltételek és ugyanolyan reaktor biztosításával hajtottuk végre. A gáz sebességfeleslege ezúttal is hozzávetőlegesen $0,55 \text{ m/s}$ volt. Kokatalizátorként triizobutil-alumíniumot szerepeltettünk. A titánium alapú katalizátorrendszerben nincs szükség promotorra. Ezzel szemben a reaktorban a vanádium alapú katalizátorrendszerekhez képest az ugyanolyan sűrűségű (vagy

propiléntartalmú) és olvadákindexű etilén-propilén kopolimerek gyártásához jelentős mértékben megemelt C_3/C_2 és H_2/C_2 arányokra van szükség. A H_2/C_2 arányt 0,050 érték körül tartottuk, az etilén parciális nyomása $3,75 \cdot 10^5$ Pa volt, két reakciót hajtottunk végre, az egyiket 20°C , a másikat pedig 30°C hőmérsékleten. Mindkét kísérlet során a C_3/C_2 arányt fokozatosan 1,6-ról a kívánt 2,2 értékre növeltük, amivel azt kívántuk biztosítani, hogy az etilén-propilén kopolimerek sűrűsége a kiindulási mintegy $0,875 \text{ g/cm}^3$ értékről a célul kitűzött mintegy $0,865 \text{ g/cm}^3$ értékre csökkenjen. Mindkét esetben sikertelen kísérletet hajtottunk végre, mivel amikor a sűrűséget $0,870 \text{ g/cm}^3$ érték alá próbáltuk csökkenteni, a reaktorhőmérséklettől függetlenül a fluidizációs folyamat megszűnt.

5. PÉLDA

A cél szemcsézett semleges anyag felhasználása nélkül a lágyulási pont alatti reaktorhőmérséklet mellett etilén-propilén-dién terpolimerek gyártása volt.

Granulált etilén-propilén-dién terpolimerek alapú műanyagot kívántunk készíteni fluidágyas pilot rendszerű reaktorüzemben (a reaktor belső átmérője mintegy $4,2 \text{ m}$ volt) vanádium katalizátor felhasználása mellett, mégpedig a reaktorhőmérsékletet 30°C -ra választva. Az etilén parciális nyomása mintegy $9,0 \cdot 10^5$ Pa volt. A folyamatokat triizobutil-alumínium kokatalizátor és kloroform promotor jelenlétében futtattuk, míg a H_2/C_2 arány tipikus értéke mintegy 0,002 volt. A fluidizált ágyban az 5-etilidén-2-norbornén koncentrációja mintegy 4,5 tömeg% volt, a gáz sebességfeleslege pedig mintegy $0,55 \text{ m/s}$. A reaktor mű-

ködtetésében semmiféle probléma sem jelentkezett, amikor legalább $0,882 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű granulált etilén-propilén-dién terpolimer alapú műanyagokat állítottunk elő. A polimerben a propilén és az 5-etilidén-2-norbornén részaránya rendre mintegy 21 tömeg% és mintegy 1,5 tömeg% volt. Amikor azonban a polimer sűrűségét $0,880 \text{ g/cm}^3$ alá kívántuk szorítani, mégpedig a C_3/C_2 arány növelésével, a reaktor üzeme leállt, tekintettel a fluidizációs folyamat megszűnésére. A reaktort ezt követően kinyitottuk, az összetömörödött és nagyobb anyagdarabokat belőle kiemeltük. Ez utóbbiak összetételének elemzésével megállapítottuk, hogy a polimer $0,8775 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű, 28,0 tömeg%-ban propilént és 2,1 tömeg%-ban 5-etilidén-2-norbornént tartalmazó készítmény volt.

A következő, 6. példa az etilén-propilén-dién terpolimerek lágyulási pontjához közeli reaktorhőmérséklet alkalmazásával kapott eredményeket mutatja.

6. PÉLDA

Az 5. példával azonos felépítésű reaktort hasznosítottunk, ugyanazt a katalizátort, kokatalizátort és promotort használtuk. Az etilén-propilén-dién terpolimerek előállításához mintegy $40 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű reaktort készítettünk elő. A reaktorfeltételek lényegében ugyanazok voltak, mint az 5. példa megvalósítása során, azzal a különbséggel, hogy a fluidágyban az 5-etilidén-2-norbornén koncentrációja 5,5 tömeg%-kal, míg a C_3/C_2 arány mintegy 0,003-mal nagyobb volt, mint amikor az 5. példa szerint jártunk el. Ha a C_3/C_2 arányt 0,34-re növeltük, amivel a cél a polimer sűrűségének leszorítása $0,885 \text{ g/cm}^3$ alá

volt, a fluidizációs folyamat leállt, mivel az összetömörödött anyagban csatornás áramlás jött létre. Ez a reaktor leállítását jelentette, amikor a kapott nagyobb tömörítvényeket és anyagdarabokat összetétel szempontjából elemeztük. Kitűnt, hogy mintegy $0,883 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű és mintegy $0,15 \text{ dg/10 perc}$ olvadákindexű polimert kaptunk. A kapott anyagban a propilén és az 5-etilidén-2-norbornén részaránya rendre $22,9$ tömeg% és $2,6$ tömeg% körüli volt.

A következő, 7. - 13. példák azt mutatják be, hogy a táblamány szerinti eljárás megvalósításával, tehát szemcsézett semleges anyagnak a folyamatba való bevitelével milyen előnyös hatások érhetők el.

A szemcsézett semleges anyagot etilén-propilén gumik, mint granulált műanyag előállítására szolgáló reaktorba bevezetve végtermékként olyan keveréket kapunk, amely az etilén-propilén gumik és a szemcsézett semleges anyag keverékéből jön létre. A szemcsézett semleges anyag sűrűsége általában eléggé eltér az etilén-propilén gumik sűrűségétől. Ezért a keverék sűrűsége eltér a polimerre jellemző tényleges értéktől. A polimer tényleges sűrűségét a következő képlettel meghatározott koreláció felhasználásával állapíthatjuk meg:

$$D_t = (1 - x) D_m / [1 - (xD_m/D_p)], \quad (1)$$

ahol D_t a polimer tényleges sűrűsége, x a szemcsézett semleges anyag részaránya (tömeg%), D_m a keverék, míg D_p a szemcsézett semleges anyag sűrűsége.

Dilatométer felhasználása mellett a különböző szemcsézett semleges anyagoknak az etilén-propilén gumik lágyulási

pontjaira gyakorolt hatását megvizsgáltuk, az lényegében elhanyagolhatónak adódott. Mint már korábban is említettük, a polimer tényleges sűrűségére az etilén-propilén gumikban jelen levő propilén részarányának mérése jó következtetési alapot nyújt. Ezért az etilén-propilén gumik propiléntartalmát és keverékének sűrűségét a reaktorból való kivétel után megmértük, ezt a példákban elért eredmények között felsoroljuk. Emellett minden etilén-propilén gumira az (1) képlet alapján számított sűrűségértéket is feltüntetjük. Az előző példákra hivatkozással megjegyezzük, hogy az ott bemutatott eljárásokkal lényegében nem lehet 35 tömeg%-nál nagyobb propiléntartalmú etilén-propilén gumit előállítani, ez csak a szemcsézett semleges anyag felhasználásával lehetséges.

A következő, 7. példa korom, mint szemcsézett semleges anyag hasznosítása mellett mutatja be etilén-propilén kopolimerek előállítását.

7. PÉLDA

A találmány szerinti eljárás megvalósítása céljából 55 nm körüli primer részecskenyagúságú, mintegy $2 \mu\text{m}$ nagyságú tömörítvényekből álló kormot (a Columbian Chemical Co. Inc. RAVEN-230 jelű terméke) használtunk, amelyre a $44 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felület és a mintegy $220 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ dibutil-ftalát abszorpció volt jellemző. A folyamatot az 1. példában leírt reaktor felhasználásával hajtottuk végre, a cél granulált etilén-propilén kopolimeres műanyag előállítása volt, amihez titán alapú katalizátort használtunk. A reaktorhőmérséklet nagyjából $30 \text{ }^\circ\text{C}$ volt, míg a kormot mintegy $1,8 \text{ g/cm}^3$ sűrűség jellemezte. Mi-

előtt a kormot a reaktorba bevezettük volna, mégpedig az alsó 26a keverőkamrán át, vagyis a 28 gázelosztó lemez előtt beadagolva, azt felhevítettük és egyúttal öblítettük, amivel a benne abszorbeált vizet és oxigént kívántuk eltávolítani, hiszen ez utóbbi anyagok a lefuttatni kívánt reakció szempontjából mérgeként viselkednek. Az öblítést nitrogénárammal végeztük. A katalizátor triizobutil-alumínium volt. Az etilénre mintegy $1,4 \cdot 10^5$ Pa parciális nyomást biztosítottunk, míg a H_2/C_2 arány mintegy 0,03 és mintegy 0,04 között volt. A C_3/C_2 arányt a mintegy 2,30 és mintegy 2,50 közé eső értékek között tartottuk, amivel amorf etilén-propilén kopolimerek előállítása volt a célunk. A reaktorban a korom koncentrációját végig a mintegy 0,5 tömeg% és mintegy 1,2 tömeg% közötti értéktartományban tartottuk. A polimer lágyulási pontjához közeli, vagy azt meghaladó hőmérsékleten etilén-propilén kopolimeres műanyagot készítettünk. A kapott anyag mintáit elemeztük, a szerkezetvizsgálat lényegében amorf struktúrát bizonyított. A kapott termékre nagyjából a $0,859 \text{ g/cm}^3$ és $0,865 \text{ g/cm}^3$ közötti sűrűség volt jellemző, a propiléntartalomra pedig mintegy 47 tömeg% és mintegy 53 tömeg% közötti értékek adódtak. Az etilén-propilén kopolimerek számított sűrűsége a $0,854 \text{ g/cm}^3$ és $0,863 \text{ g/cm}^3$ közötti értéktartományba esett.

8. PÉLDA

A találmány szerinti eljárást hidrofób égetett szilícium-dioxid felhasználásával valósítottuk meg, amihez a Cabot Corporation Cab-O-Sil márkanevű termékét használtuk. Erre a primer részecskék 14 nm-es mérete, a mintegy $100 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos

felület, a $2,2 \text{ g/cm}^3$ körüli sűrűség volt jellemző. Az 1. példában meghatározott feltételeket biztosítottuk, a cél $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten amorf etilén-propilén kopolimerek előállítására volt. A reakcióhoz katalizátorként titán alapú katalizátort választottunk, mint a 7. példánál. A szilícium-dioxidban jelen levő reakciómérgek eltávolítása céljából ezt a szemcsézett semleges anyagot is ugyanúgy előkezeltük, mint az említett 7. példában a kormot. Az etilén parciális nyomása mintegy $2,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ volt, a H_2/C_2 arányra mintegy 0,02 érték adódott. A C_3/C_2 arányt az amorf etilén-propilén kopolimerek előállításához szükséges mintegy 2,30 és mintegy 3,30 közötti értékeken tartottuk. A reaktorban a szilícium-dioxid viszonylag nagy koncentrációját tartottuk fenn (legalább 0,6 tömeg% és legfeljebb 1,3 tömeg%), hogy a minta nagy mennyiségét készíthessük el. A kísérletek során nem sikerült olyan mértékben a szilícium-dioxid koncentrációját csökkenteni, hogy a fluidizációs folyamat leálljon. A kapott minták elemzése azt bizonyította, hogy amorf szerkezetű polimer anyag keletkezett, amelyre a mintegy $0,862 \text{ g/cm}^3$ és mintegy $0,867 \text{ g/cm}^3$ közötti sűrűség volt jellemző, a propilén-tartalom mintegy 47 tömeg% és mintegy 52 tömeg% közé esett. A mintákból előállított hamu elemzése szerint a szilícium-dioxid részaránya mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 1,0 tömeg% között változott. Az etilén-propilén kopolimerek tényleges sűrűségére az (1) képlet alapján a $0,857 \text{ g/cm}^3$ és a $0,865 \text{ g/cm}^3$ közötti értékek adódtak.

9. PÉLDA

A cél korom, mint szemcsézett semleges anyag felhasználá-

lása mellett etilén-propilén kopolimerek gyártása volt, mégpedig 50 °C reaktorhőmérséklet mellett, amely túllépi a lágyulási pontot.

Az 1. példával azonos felépítésű reaktort használtunk, amelyet mintegy 50 °C hőmérsékleten működtettünk. Az 1. példával azonos volt a katalizátorrendszer is, tehát vanádium alapú anyagot hasznosítottunk. Most is a Raven T-230 jelű kormot használtuk, a kokatalizátor triizobutil-alumínium, a promotor kloroform volt. Az etilén parciális nyomását $5,9 \cdot 10^5$ Pa értékre állítottuk be, a C_3/C_2 és a H_2/C_2 arányok értéke rendre 0,46 és 0,045 volt. A reaktoron belül a korom koncentrációját a mintegy 1,5 tömeg% és mintegy 1,8 tömeg% közötti értéktartományban tartottuk és a koromtartalmú etilén-propilén kopolimerek gyártása minden zavar nélkül zajlott. A kapott koromtartalmú etilén-propilén kopolimerekre mintegy $0,870 \text{ g/cm}^3$ sűrűség volt jellemző, az (1) képletből viszont a sűrűsége $0,863 \text{ g/cm}^3$ érték adódott. A 2. ábrából jól látható, hogy az ilyen etilén-propilén kopolimerek lágyulási pontja 34 °C, vagyis a reaktorhőmérséklet mintegy 16 °C-kal lépte túl az adott polimer lágyulási pontját. A kísérlet végén sajnálatos módon a korom bevezetésében üzemzavar keletkezett és ezért a korom koncentrációja fokozatosan csökkent. Ennek eredményeként a reaktor leállt, a fluidizációs folyamat megszűnt és a reaktor belsejéből etilén-propilén kopolimer alapú anyagdarabokat emeltünk ki. Ezekben a korom részaránya mintegy 0,6 tömeg% volt. A kapott anyag sűrűségére nagyjából $0,870 \text{ g/cm}^3$ érték és a mintegy 36 tömeg%-os propiléntartalom volt jellemző. Az (1) képlet alapján ilyen mennyiségű szemcsézett semleges anyag feltételezésével a polimerre mintegy

0,867 g/cm³ sűrűség adódott.

10. PÉLDA

Korom, mint szemcsézett semleges anyag felhasználásával etilén-propilén kopolimereket kívántunk gyártani mintegy 66 °C reaktorhőmérséklet mellett.

A 9. példával azonos feltételeket biztosítottunk, de a folyamatot a reaktor mintegy 60 °C hőmérséklete mellett indítottuk. Ez esetben is vanádium alapú katalizátorrendszert, tri-izobutil-alumínium kokatalizátort, kloroform promotort és Raven T-230 jelű kormot használtunk, akárcsak a 9. példánál. Az indítást követően a reaktor hőmérsékletét fokozatosan 66 °C-ra emeltük. Az etilén parciális nyomását mintegy 6,1.10⁵ Pa értéken tartottuk, míg a C₃/C₂ arány tipikus értéke mintegy 0,45 és mintegy 0,50 közé esett. A H₂/C₂ arány értéke 0,005 volt. A Raven T-230 jelű korom koncentrációját a reaktorban mintegy 5,0 tömeg% szinten tartottuk, a reaktorban folyamatos és zavartalan működtetés mellett granulált etilén-propilén kopolimer alapú műanyagot kaptunk. A műanyag átlagos szemcsenagysága 2,06 mm volt. A kapott anyagból vett minták tanúsága szerint a propiléntartalom mintegy 30 tömeg% és mintegy 34 tömeg% között volt, az olvadákindexre mintegy 0,50 dg/10 perc és mintegy 0,63 dg/10 perc közötti értékek adódtak, a polimerre nagyjából a 0,893 g/cm³ és 0,895 g/cm³ közötti sűrűségek voltak jellemzőek. A minták termogravimetriai elemzése szerint a polimerben a korom részaránya nagyjából 4,5 tömeg% volt. Az (1) egyenlet alapján számítással a mintákra ennek megfelelően 0,873 g/cm³ sűrűség adódott. A 2. ábrából kitűnik, hogy ilyen etilén-propil-

lén kopolimerek esetében a lágyulási pont mintegy 38 °C, ezért a reaktorhőmérséklet mintegy 28 °C-kal lépte túl az adott etilén-propilén kopolimerek lágyulási pontját.

A 11., 12. és 13. példa megvalósítása során az 1. példával azonos vanádium alapú katalizátorrendszert és ugyanolyan reaktort hasznosítottunk. A kokatalizátor triizobutil-alumínium, a promotor kloroform volt. A triizobutil-alumíniumból és a kloroformból izopentánban 10 tömeg%-ot tartalmazó oldatot készítettünk, amelyet mintegy 100 cm³/h és mintegy 150 cm³/h közötti térfogatáramban tápláltunk be a reaktorba. A reaktorban a teljes nyomás nagyjából 2,1·10⁶ Pa volt, míg az etilén parciális nyomását mintegy 4,1·10⁵ Pa értéken tartottuk. A hidrogén és etilén molarányát, azaz a H₂/C₂ arányt mintegy 0,002 és mintegy 0,004 közötti értéken tartottuk. A kísérletek megvalósítása során mindenek előtt a propilén parciális nyomását a reaktorban és az 5-etilidén-2-norbornénnek a reaktorba való betáplálási sebességét szabályoztuk. A reaktor működésének megkönnyítése céljából szemcsézett semleges anyagként Raven T-230 jelű kormot használtunk, amelynek koncentrációját mind a reaktorban, mind pedig a granulált etilén-propilén-dién terpolimer alapú műanyagban vagy a polimer előállítási ütemének, vagy pedig a korom beadagolási ütemének, esetleg mindkét ütem egyidejű szabályozásával befolyásoltuk. A fluidizáció és a granulált etilén-propilén-dién terpolimer alapú műanyag keverésének megkönnyítése céljából a reaktort viszonylag nagy sebességfelesleggel üzemeltettük, tipikusan mintegy 0,67 m/s és mintegy 0,82 m/s közötti értékeket állítottunk be és tartottunk. A reakció időtartamának jelentős részében a korom beadagolási üte-



mét a fluidizációs folyamat megfelelő mértékű fenntartásához szükséges magas szinten tartottuk, amivel a kapott műanyag átlagos szemcse nagyságát csökkenteni lehet, mivel a kisebb tömörítvények kialakulásának intenzitása lecsökken. A kapott végtermékben a korom részaránya általában túllépte az 5 tömeg%-ot, sőt, több esetben a 10 tömeg%-nál nagyobb értékek adódtak. Az előállított etilén-propilén-dién terpolimerekben jelen levő nagy mennyiségű koromra tekintettel a sűrűség mérésének kis jelentősége volt, míg a minta sűrűségét a mért propiléntartalomtól kiindulva, a 3. ábra alapján állapítottuk meg, vagyis a közvetlen sűrűségmérést nem alkalmaztunk és az (1) képlet alapján történő számítást nem végeztük el. Ettől függetlenül a korom mennyiségét minden mintára megmértük és egyúttal a kristályosságra jellemző értékeket is megállapítottuk.

11. PÉLDA

A találmány szerinti eljárással etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyagot kívántunk előállítani a következő feltételek mellett:

reaktorhőmérséklet:	60 °C
gázáramlás sebességfeleslege:	0,76 - 0,84 m/s
C ₃ /C ₂ molarány:	1,1 - 1,3
H ₂ /C ₂ molarány:	0,001 - 0,0025
5-etilidén-2-norbornén beadagolási sebessége:	210 cm ³ /h
korom beadagolási sebessége:	700 - 850 g/h

A koromtartalmú etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyag gyártási üteme mintegy 2,3 kg/h és 3,6 kg/h

között volt, a reaktor üzemeltetésében semmiféle komolyabb probléma nem jelentkezett. Az előállított anyagból vett mintákra a következő tipikus paraméterértékek adódtak:

propiléntartalom:	41,2 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	5,1 tömeg%
koromtartalom:	22,3 tömeg%
olvadáskindex:	11,5
a műanyag átlagos szemcsenagysága:	1,35 mm

A 3. ábra alapján a 41,2 tömeg%-os propiléntartalomtól kiindulva az etilén-propilén-dién terpolimerek átlagos sűrűsége mintegy 0,86 g/cm³. A 2. ábrából kitűnik, hogy az ilyen polimer lágyulási pontja mintegy 40 °C, tehát a reaktort lényegében a lágyulási pontot mintegy 20 °C-kal meghaladó hőmérsékleten üzemeltettük anélkül, hogy a felhasznált korom mennyisége mellett a fluidizációs folyamat leállt volna.

Amikor a korom beadagolási ütemét az etilén-propilén-dién terpolimerek hasonló gyártási üteme mellett a mintegy 300 g/h és mintegy 400 g/h közötti értékekre csökkentettük le, a reaktoron belül kisebb tömörítvények keletkeztek, ezek a belső teret a granulált műanyaggal együtt a terméket eltávolító szelepen át hagyták el, jutottak a további tartályba. Mintát vettünk és ennek alapján az előállított anyagra a következő tipikus paraméterértékek adódtak:

propiléntartalom:	49,1 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	6,1 tömeg%
koromtartalom:	12,6 tömeg%
olvadáskindex:	5,2

A kisebb méretű tömörítvények megjelenésének észlelése



után a gyártás ütemét azonnal lecsökkentettük és egyúttal növeltük a reaktoron belül a korom koncentrációját. Ezzel megint granulált etilén-propilén-dién terpolimer alapú műanyagot állítottunk elő, amelyben a korom részaránya a 20 tömeg%-ot is túllépte, a tipikus átlagos részecskenagyság a mintegy 1,55 mm és mintegy 2,13 mm közötti értéktartományba esett. Az etilén-propilén-dién terpolimerek további tipikus paraméterértékei a következők voltak:

propiléntartalom:	45,8 - 52,3 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	3,6 - 7,5 tömeg%
olvadáskindex:	0,6 - 1,0

Amikor a korom koncentrációja a reaktoron belül újból lecsökkent, a fluidizációs folyamat leállt, az anyagban gázvezető csatornák alakultak ki és így a reaktor működése megszűnt. A kapott tömörítvényeket a reaktorból eltávolítottuk, anyagukat elemeztük és a következő tipikus paraméterértékeket állapítottuk meg:

propiléntartalom:	40,8 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	4,3 tömeg%
koromtartalom:	12,5 tömeg%

12. PÉLDA

A találmány szerinti eljárással etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyagot kívántunk előállítani 70 °C hőmérsékleten a következő feltételek mellett:

reaktorhőmérséklet:	70 °C
gázáramlás sebességfeleslege:	0,76 m/s
C ₃ /C ₂ molarány:	1,3

H ₂ /C ₂ mólarány:	0,003
5-etilidén-2-norbornén beadagolási sebessége:	210 cm ³ /h

A korom megfelelően nagy koncentrációját a reaktorban fenntartva etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyagot kaptunk. Az előállított anyagból vett mintákra a következő tipikus paraméterértékek adódtak:

propiléntartalom:	38,1 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	3,1 tömeg%
koromtartalom:	22,5 tömeg%
a műanyag átlagos szemcsenagysága:	1,93 mm

A 3. ábra alapján a 41,2 tömeg%-os propiléntartalomból kiindulva az etilén-propilén-dién terpolimerek átlagos sűrűsége mintegy 0,86 g/cm³. A 2. ábrából kitűnik, hogy az ilyen polimer lágylási pontja mintegy 40 °C, tehát a reaktort lényegében a lágylási pontot mintegy 30 °C-kal meghaladó hőmérsékleten üzemeltettük anélkül, hogy a felhasznált korom mennyisége mellett a fluidizációs folyamat leállt volna.

A termék szempontjából kritikus koromtartalom megállapítása céljából a reaktorban a korom koncentrációját fokozatosan csökkentettük egészen addig, amíg a reaktor leállása be nem következett. Ekkor az anyagot a reaktorból kivettük és elemeztük. Rá a következő tipikus paraméterértékek adódtak:

propiléntartalom:	47,4 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	4,6 tömeg%
koromtartalom:	10,9 tömeg%

13. PÉLDA

A találmány szerinti eljárással etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyagot kívántunk előállítani 80 °C hőmérsékleten a következő feltételek mellett:

reaktorhőmérséklet:	80 °C
gázáramlás sebességfeleslege:	0,67 m/s
C ₃ /C ₂ mólarány:	1,8
H ₂ /C ₂ mólarány:	0,003
5-etilidén-2-norbornén beadagolási sebessége:	150 - 210 cm ³ /h, de általában 210 cm ³ /h

A koromtartalmú etilén-propilén-dién terpolimer alapú granulált műanyag gyártási üteme mintegy 1,8 kg/h és 2,7 kg/h között volt, a reaktor üzemeltetésében semmiféle komolyabb probléma nem jelentkezett. Az előállított anyagból vett mintákra a következő tipikus paraméterértékek adódtak, amikor is a C₃/C₂ arány értéke 1,8 volt:

propiléntartalom:	46,3 tömeg%
5-etilidén-2-norbornén-tartalom:	2,2 tömeg%
koromtartalom:	25,1 tömeg%
olvadákindex:	5,9
a műanyag átlagos szemcsenagysága:	1,75 mm

A termékben a műanyagból keletkezett tömörítvények kis mennyiségének jelenlétét észleltük. Ezt a kísérletet idő előtt befejeztük, mivel a reaktorrendszerben mechanikai problémák adódtak. A 3. ábra alapján a 41,2 tömeg%-os propiléntartalomból kiindulva az etilén-propilén-dién terpolimerek átlagos sűrűsége legfeljebb mintegy 0,86 g/cm³, ami extrapolációval adódik. A 2.

ábrából kitűnik, hogy az ilyen polimer lágyulási pontja mintegy 30 °C, tehát a reaktort az adott korommennyiség felhasználása mellett lényegében a lágyulási pontot mintegy 50 °C-kal meghaladó hőmérsékleten üzemeltettük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás összetapadó szemcsés polimer előállítására, amikor is összetapadó szemcsés polimereket fluidágyas reaktorba juttatunk és katalizátor jelenlétében egymással kapcsolatba hozva polimerizációs reakcióba visszük, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakciót az összetapadó szemcsés polimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten végezzük, miközben az összetapadó szemcsés polimerekhez mennyiségükre vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 80 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyag jelenlétét tartjuk fenn, ahol a szemcsézett semleges anyag átlagos szemcsemérete mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm között van, ezzel a polimerek összetapadását olyan mértékben tartjuk fenn, amire az összetapadó szemcsés polimer folyamatos gyártásához szükség van.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyag korom, szilícium-dioxid vagy agyag.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szemcsézett semleges anyagként mintegy 10 nm és mintegy 100 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú kormot választunk.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szemcsézett semleges anyagként mintegy 5 nm és



mintegy 50 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 50 m^2/g és mintegy 500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 400 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutilftalát abszorpciójú szilícium-dioxidot választunk.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szemcsézett semleges anyagként mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű, mintegy 3 m^2/g és mintegy 30 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 20 $\text{g}/100 \text{ g}$ és mintegy 110 $\text{g}/100 \text{ g}$ közötti olaj abszorpciójú agyagot választunk.

6. Az 1. - 5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az összetapadó szemcsés polimerként

a) etilén-propilén alapú gumikat,

b) etilén-propilén-dién alapú termonomer gumikat,

c) polibutadién gumikat és

d) nagy etiléntartalmú propilén-etilén blokk-kopolimereket választunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az etilén-propilén-dién termonomernek etilén-propilén-etilidén-norbörnén termonomereket választunk.

8. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az etilén-propilén-dién termonomernek etilén-propilén-hexadién termonomereket választunk.

9. Az 1. - 8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyagot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 75 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.



10. Az 1. - 9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyagot a reaktorba való bevétel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

11. A 2. - 10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kormot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

12. A 2. - 11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kormot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

13. A 2. - 10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxidot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

14. A 2. - 13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxidot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 3 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

15. A 2. - 10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az agyagot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 12 tömeg% és mintegy 75 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

16. Eljárás etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek előállítására, amikor átmeneti fém alapú katalizátorral ellátott fluidágyas reaktorba megemelt hőmérséklet mellett etilén-propilén etilidén-norbornén terpolimereket vezetünk be és polimerizálunk, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakci-



ót az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten folytatjuk le, eközben a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyagként mintegy 10 nm és mintegy 100 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú kormot viszünk a folyamatba, amivel az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek polimeragglomerációját az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek folyamatos gyártásához szükséges mértékben tartjuk fenn.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kormot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

18. A 16. vagy 17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szemcsézett semleges anyagként bevitt kormot a reaktorba való bevitel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

19. Eljárás etilén-propilén gumik előállítására, amikor is átmeneti fém alapú katalizátorral ellátott fluidágyas reaktorba megemelt hőmérséklet mellett etilén-propilén gumikat vezetünk be és polimerizálunk, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációs reakciót az etilén-propilén kopolimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten folytatjuk le, eközben a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyagként mint-

egy 10 nm és mintegy 100 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 10 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú kormot viszünk a folyamatba, amivel az etilén-propilén gumik polimeragglomerációját az etilén-propilén gumik folyamatos gyártásához szükséges mértékben tartjuk fenn.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kormot a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

21. A 19. vagy 20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyagként bevitt kormot a reaktorba való bevitel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

22. Eljárás etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek előállítására, amikor átmeneti fém alapú katalizátorral ellátott fluidágyas reaktorba megemelt hőmérséklet mellett etilén-propilén etilidén-norbornén terpolimereket vezetünk be és polimerizálunk, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakciót az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek lágyulási pontját meghaladó hőmérsékleten folytatjuk le, eközben a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyagként mintegy 5 nm és mintegy 50 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 50 m^2/g és mintegy 500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy

400 cm³/100 g közötti dibutil-ftalát abszorpciójú szilícium-dioxidot viszünk a folyamatba, amivel az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek polimeragglomerációját az etilén-propilén-etilidén-norbornén terpolimerek folyamatos gyártásához szükséges mértékben tartjuk fenn.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxid a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

24. A 22. vagy 23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyagként bevitt szilícium-dioxidot a reaktorba való bevitel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

25. Eljárás etilén-propilén gumik előállítására, amikor is átmeneti fém alapú katalizátorral ellátott fluidágyas reaktorba megemelt hőmérséklet mellett etilén-propilén gumikat, mint kopolimereket vezetünk be és polimerizálunk, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakciót az etilén-propilén gumik lágylási pontját meghaladó hőmérsékleten folytatjuk le, közben a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 50 tömeg% közötti mennyiségben szemcsézett semleges anyagként mintegy 5 nm és mintegy 50 nm közötti primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos méretű tömörítvényekből álló, mintegy 50 m²/g és mintegy 500 m²/g közötti fajlagos felületű, mintegy 100 cm³/100 g és mintegy 400 cm³/100 g közötti dibutil-ftalát abszorpciójú szilícium-dioxidot viszünk a folyamatba, amivel az etilén-propilén gumik polimeragglomerációját az etilén-propilén gumik folyamatos

gyártásához szükséges mértékben tartjuk fenn.

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxid a végtermék mennyiségére vonatkoztatva mintegy 5 tömeg% és mintegy 30 tömeg% közötti mennyiségben alkalmazzuk.

27. A 25. vagy 26. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szemcsézett semleges anyagként bevitt szilícium-dioxidot a reaktorba való bevitel előtt felhevítjük és nitrogénnel átöblítjük.

28. Összetapadó szemcsékből álló polimer kompozíció, amely fluidágyas polimerizációs eljárással etilén-propilénből és/vagy etilén-propilén-diénből és/vagy polibutadiénből és/vagy propilén-etilénből álló polimeres első összetevőt és korom, szilícium-dioxid vagy agyag alapú semleges második összetevőt tartalmaz, azzal jellemezve, hogy a második összetevő az első és a második összetevő össztömegéhez képest mintegy 0,3 tömeg% és mintegy 80 tömeg% közötti mennyiségben van jelen, átlagos szemcsemérete mintegy 0,01 μm és mintegy 10 μm közötti érték.

29. A 28. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő 10 ... 100 nm primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű tömörítvényekből álló, továbbá mintegy 30 m^2/g és mintegy 1500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 350 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú korommal van kiképezve.

30. A 29. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő 0,3 ... 50 tömeg%, célszerűen 5 ... 30 tömeg% mennyiségű kormot tartalmaz.

31. A 28. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő 5 ... 50 nm primer szemcseméretű, mintegy 0,1 μm és mintegy 10 μm közötti átlagos szemcseméretű tömörítvényekből álló, mintegy 50 m^2/g és mintegy 500 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ és mintegy 400 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ közötti dibutil-ftalát abszorpciójú szilícium-dioxiddal van kiképezve.

32. A 31. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevőben 0,3 ... 50 tömeg%, célszerűen 5 ... 30 tömeg% szilícium-dioxid van.

33. A 28. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő 0,01 ... 10 μm átlagos szemcseméretű, mintegy 3 m^2/g és mintegy 30 m^2/g közötti fajlagos felületű, mintegy 20 $\text{g}/100 \text{ g}$ és mintegy 110 $\text{g}/100 \text{ g}$ közötti olaj abszorpciójú agyaggal van kiképezve.

34. A 33. igénypont szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő 12 ... 75 tömeg% mennyiségű agyagot tartalmaz.

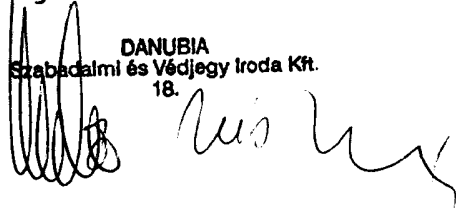
35. A 28 - 33. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, azzal jellemezve, hogy a második összetevő részaránya 5 ... 75 tömeg%.

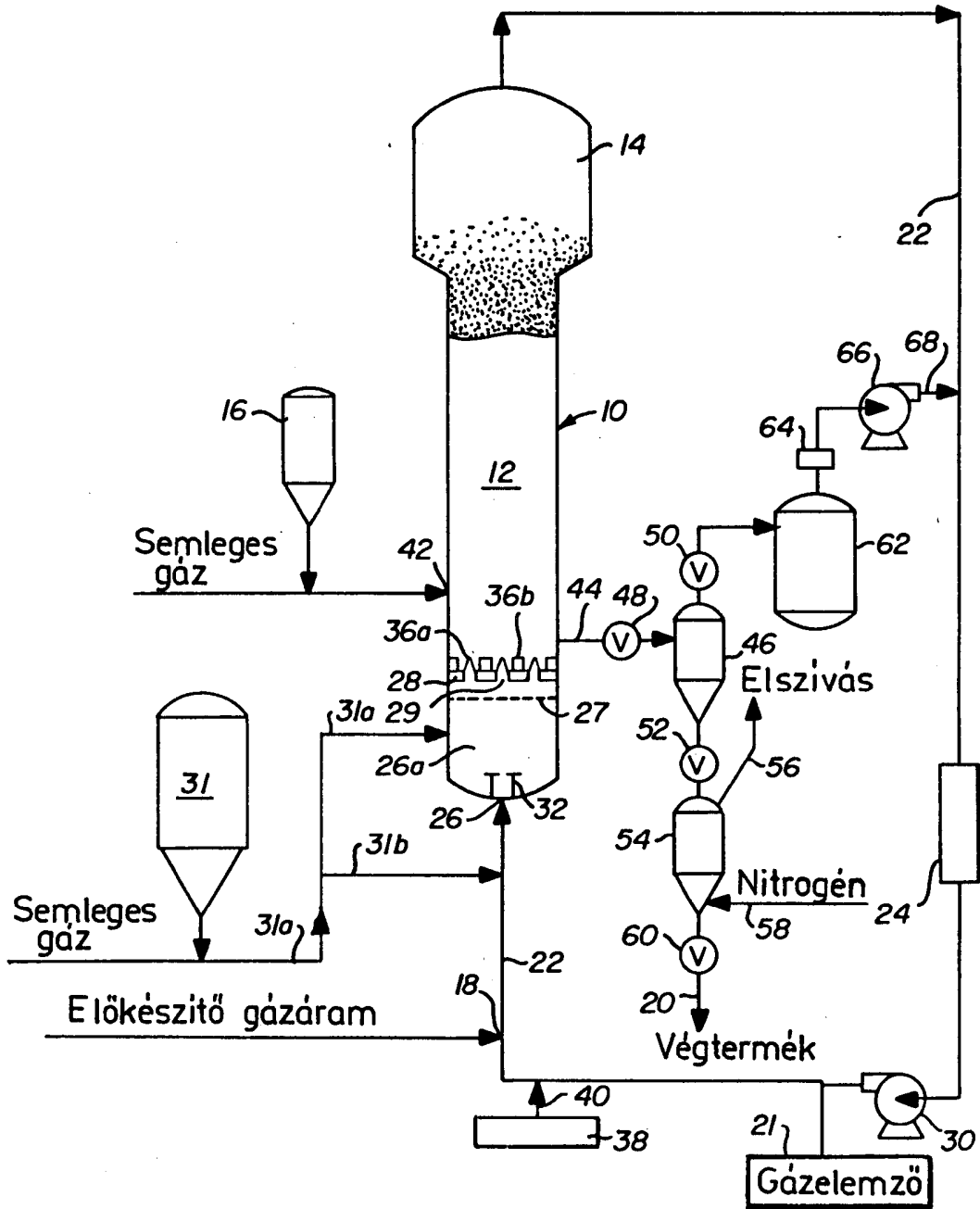
51 old + 2 rajz

hr

A bejelentő helyett a
meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
18.

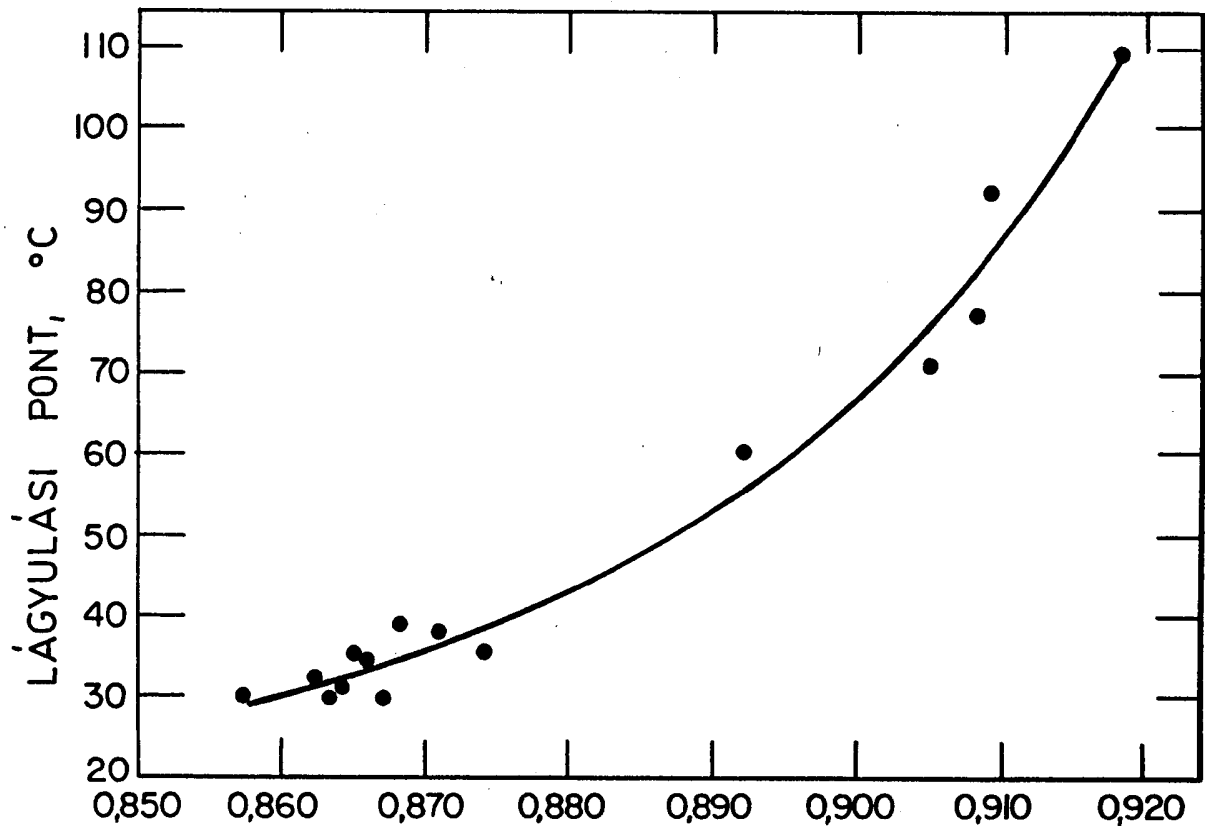




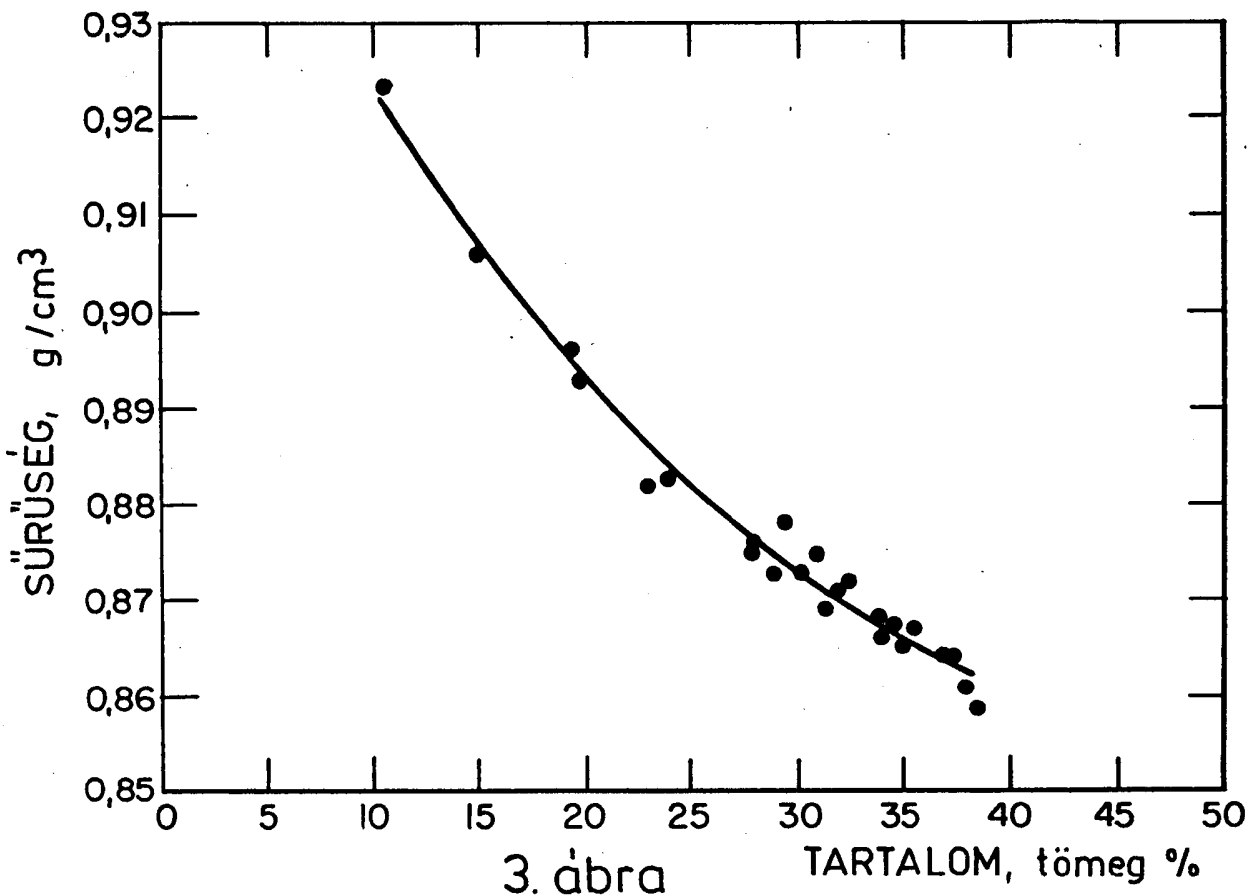
1. ábra

br

[Handwritten signature]



2. ábra

SŰRŰSÉG g/cm³

3. ábra

TARTALOM, tömeg %

ur