



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

217 647 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02459

(22) A bejelentés napja: 1993. 08. 31.

(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.

(30) Elsőbbségi adatok:

231 732/92 1992. 08. 31. JP

075 513/93 1993. 04. 01. JP

206 345/93 1993. 08. 20. JP

(51) Int. Cl.⁷

C 08 F 10/00

C 08 F 4/651

C 08 F 4/654

(40) A közzététel napja: 1995. 06. 28.

(72) Feltalálók:

Kioka, Mamoru, Kuga-gun, Yamaguchi (JP)
Shinozaki, Tetsunori, Kuga-gun, Yamaguchi (JP)
Toida, Tetsuya, Kuga-gun, Yamaguchi (JP)

(73) Szabadalmas:

Mitsui Chemicals, Inc., Tokió (JP)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Szilárd, titántartalmú katalizátorkomponens olefinek polimerizációjára,
valamint eljárás az olefinpolimerizációs katalizátor előállítására
és olefinek polimerizálására**

KIVONAT

A találmány tárgya olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens, amely a következő alapvető komponenseket tartalmazza:

- (a) magnézium: 5–35 tömeg%,
- (b) titán: 0,3–10 tömeg%,
- (c) halogén: 30–75 tömeg%,
- (d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot összekapcsoló legalább két éterkötés van: 0,5–30 tömeg%,
- (e) szénhidrogén: 0,05–20 tömeg%, és

(f) (d) vegyülettől eltérő elektrondonor vegyület: 0,05–7 tömeg%.

A találmány tárgya továbbá a fenti komponenst tartalmazó katalizátorkészítmény, és eljárás a katalizátorkomponens előállítására, valamint olefinek polimerizációjára.

A találmány szerinti katalizátor alkalmazásával egységes szemcseméretű, kis portartalmú, nagy térfogatsűrűségű és kedvező sztereoreguláris sajátságokkal rendelkező olefin (ko)polimerek állíthatók elő.

Jelen találmány tárgya szilárd titánkatalizátor-komponens, mely alkalmas olefin kopolimerek és homopolimerek katalitikus előállítására, valamint eljárás a szilárd, titántartalmú katalizátorkomponens előállítására. Jelen találmány további tárgya olefinpolimerizációs katalizátor, mely a szilárd titánkatalizátor-komponenst tartalmazza, és eljárás olefinek polimerizálására az olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazásával.

A technika állása szerint ismertek az olefinek polimerizációjára használható, titánvegyületet hordozó aktív magnézium-halogenidek, ahol az előállított olefinpolimerek köre felöleli az etilén vagy egy α -olefin homopolimerjét, valamint az etilén és egy α -olefin kopolimerjét. Nevezetesen, az ilyen, olefinpolimerizációra alkalmas katalizátorok tartalmazhatnak például szilárd titánkatalizátor-komponenst, melynek összetevői magnézium, titán, egy halogén és egy elektrondonor, valamint egy fémorganikus vegyületkatalizátor komponens.

A fent említett, lényegében magnéziumot, titánt, egy halogént és egy elektrondonor vegyületet komponensként tartalmazó szilárd titánkatalizátorok előállítására számos módszert javasoltak. A technika állása szerint az is ismert, hogy nagy hozammal nagymértékben sztereoreguláris polimerek állíthatók elő szilárd titánkatalizátor-komponens jelenlétében olyan α -olefinekből, melyek legalább három szénatomosak.

A szilárd katalizátorkomponens előállításának szokásos módszere szerint egy magnézium halogénvegyület szénhidrogén oldatát cseppfolyós titánvegyülettel érintkeztetjük szilárd termék előállítása céljából. Az eljárás részét képezi a halogénezett magnézium- és titánvegyület szénhidrogén oldatának előállítása, amit a szilárd termék előállítása követ legalább egy, a következő csoportba tartozó elektrondonor vegyület jelenlétében: polikarbonsavak, monokarbonsav-észterek, polikarbonsav-észterek, polihidroxi-észterek, savanhidridek, ketonok, alifás éterek, alifás karbonátok, alkoxilezett alkoholok, egy aril-oxi-csoportot tartalmazó alkoholok, egy Si-O-C kötést tartalmazó szerves szilíciumvegyületek és egy P-O-C kötést tartalmazó szerves foszforvegyületek.

Fentiekkel összefüggésben az is ismert, hogy a polikarbonsav (például ftálsavanhidrid) választása elektrondonorként olyan szilárd titánkatalizátor-komponenst eredményez, mellyel a kapott olefin (ko)polimer részecskemérete egységes, és a kapott por mennyisége kevesebb.

Jelen találmány feltalálói egy olyan titánkatalizátor kifejlesztését tűzték ki célul, mely alkalmas olyan olefinpolimerizációra, mellyel az olefinből egységes részecskeméretű, alacsonyabb portartalmú és nagyobb térfogati sűrűségű olefin (ko)polimerek kaphatók. A kutatás eredményeként azt találták, hogy egységes részecskeméretű, kisebb portartalmú, nagyobb térfogati sűrűségű (ko)polimerek kaphatók egy szilárd titánkatalizátor-komponenst tartalmazó olefinpolimerizációs katalizátor használatával, mely (a) egy magnéziumot, (b) titánt, (c) halogént, (d) elektrondonor vegyületet, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, (e) szénhidrogént és (f) egy (d)-től eltérő elekt-

rondonor sajátosságú vegyületet tartalmaz. Jelen találmány fenti felismeréseken alapul.

Ezért jelen találmány tárgya olyan szilárd titánkatalizátor-komponens, mely egységes részecskeméretű, kis portartalmú, nagy térfogatsűrűségű, és kedvező sztereoreguláris tulajdonságokkal rendelkező olefin (ko)polimerek előállítására alkalmas nagy polimerizációs aktivitású katalizátorok komponense.

A találmány további tárgya eljárás az említett szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására.

A jelen találmány szerinti eljárás további tárgya olefinpolimerizációs katalizátor előállítása, mely az említett titánkatalizátor-komponenst tartalmazza.

A találmány tárgykörébe tartozik továbbá egy olefinpolimerizációs eljárás az olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazásával.

A jelen találmány szerinti szilárd, olefinpolimerizációban alkalmazható titánkatalizátor-komponens a következő összetevőket tartalmazza:

- (a) magnézium: 5–35 tömeg%,
- (b) titán: 0,3–10 tömeg%,
- (c) halogén: 30–75 tömeg%,
- (d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze: 0,5–30 tömeg%,
- (e) szénhidrogén: 0,5–20 tömeg%, és
- (f) elektrondonor, mely (d) vegyülettől különbözik: 0,05–7 tömeg%.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációra alkalmas szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására szolgáló első eljárás a következő lépésekből áll:

a halogénezett magnéziumvegyület érintkeztetése egy vegyülettel, mely lehet például egy szénhidrogén oldószerben oldott alkohol, éter vagy észter, abból a célból, hogy egy magnéziumvegyület-oldatot állítsunk elő; a magnéziumvegyület oldatát tartalmazó oldat érintkeztetése egy vegyülettel, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze; és a kapott oldat érintkeztetése egy cseppfolyós titánvegyülettel.

Az olefinpolimerizációra alkalmas szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására szolgáló második eljárás lépései a következők:

egy halogénezett magnéziumvegyületet érintkeztetünk a következő vegyületek egyikével, például szénhidrogén oldószerben oldott alkohollal, éterrel vagy észterrel, hogy a magnéziumvegyület-oldatot előállítsuk;

a magnéziumvegyület-oldatot érintkeztetjük egy vegyülettel, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze;

a titánvegyület kapott cseppfolyós oldatát érintkeztetjük egy további elektrondonor vegyülettel.

Az olefinpolimerizációra a jelen találmány szerint kapott első katalizátor összetevői a következők:

[I] egy szilárd titánkatalizátor-komponens (A), mely a következő komponenseket tartalmazza:

- (a) magnézium: 5–35 tömeg%,
- (b) titán: 0,3–10 tömeg%,
- (c) halogén: 30–75 tömeg%,
- (d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze: 0,5–30 tömeg%,

(e) szénhidrogén: 0,05–20 tömeg%, és
(f) elektrondonor, mely (d) vegyülettől különbözik: 0,05–7 tömeg%;

[II] egy alumíniumorganikus vegyületkatalizátor komponens (B), és amennyiben szükséges, [III] egy elektrondonor vegyület (C).

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációra alkalmas második katalizátor áll:

[I] egy előzetes polimerizációval készített katalizátorkomponensből, amelyet úgy kapunk, hogy olefin (A) szilárd titánkatalizátor-komponens és egy (B) alumíniumorganikus katalizátorkomponens vegyület jelenlétében előpolimerizáltatunk, ahol az említett (A) szilárd katalizátorkomponens a következő komponenseket tartalmazza: (a) magnézium: 5–35 tömeg%,

(b) titán: 0,3–10 tömeg%,

(c) halogén: 30–75 tömeg%,

(d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze: 0,5–30 tömeg%,

(e) szénhidrogén: 0,05–20 tömeg%, és

(f) (d) vegyülettől eltérő elektrondonor: 0,05–7 tömeg%; és, amennyiben szükséges,

[II] egy (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponensből, és/vagy

[III] egy (C) elektrondonorból.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs eljárás olefinek polimerizációjára vonatkozik a fentiekben említett első és második olefinpolimerizációs katalizátor jelenlétben.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor nagy polimerizációs aktivitású.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazásával egységes részecskeméretű, kis portartalmú, nagyobb térfogatsűrűségű és nagyobb sztereoregularitással jellemezhető olefin homopolimerek vagy kopolimerek állíthatók elő.

Az 1. ábrán a jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor előállítását szemléltetjük.

A 2. ábrán egy másik, találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor előállítását szemléltetjük.

Az olefinpolimerizációra alkalmas szilárd titánkatalizátor-komponens, az említett katalizátorkomponens előállítására szolgáló eljárás, az olefinpolimerizációs katalizátor és az olefinpolimerizációs eljárás jelen találmány szerinti megvalósítását a következőekben részletezzük.

A jelen találmányi leírás szerinti értelemben a „polimerizáció” jelentése nem szorítkozik a „homopolimerizációra”, hanem a „kopolimerizációt” is jelenti. Ugyanígy, a „polimer” nem jelent kizárólag „homopolimert”, hanem jelenthet „kopolimert” is.

A következőekben leírását adjuk a jelen találmány szerinti szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál használt egyes vegyületeknek, nevezetesen a magnézium halogénvegyületeinek, a vegyületnek, amely lehet alkohol, éter vagy észter, elsősorban alkohol, a szénhidrogén oldószernak, a vegyületnek, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, a cseppfolyós titánvegyületnek és egy (f) elektrondonor vegyületnek, amely különbözik attól a vegyülettől,

melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze.

A jelen találmány megvalósításánál alkalmazható halogéntartalmú magnéziumvegyületek lehetnek például:

magnézium-dihalogenidek, mint például magnézium-diklorid, magnézium-dibromid, magnézium-dijodid és magnézium-difluorid;

alkoxi-magnézium-halogenidek, mint például metoxi-magnézium-klorid, etoxi-magnézium-klorid, izopropoxi-magnézium-klorid, butoxi-magnézium-klorid és oktoxi-magnézium-klorid, és

aril-oxi-magnézium-halogenidek, mind például fenoxi-magnézium-klorid és metil-fenoxi-magnézium-klorid.

A fenti magnéziumvegyületek alkalmazhatók komplexként egy másik fémmel alkotott kettős vegyület, vagy egy másik fémvegyülettel alkotott keverék formájában. Továbbá, a fent említett magnéziumvegyületekből a jelen találmány szerint legalább kettőnek a keverékét alkalmazhatjuk. Előnyösek a magnézium-halogenidek, legelőnyösebb a magnézium-klorid.

A találmány szerinti készítmény alkoholkomponense tetszőleges lehet, ha benne az említett magnézium-halogén-vegyület oldódik. Az alkoholokra példaként a következőket soroljuk fel:

alifás alkoholok, mint például etilenglikol, dietilenglikol-metil-éter, 2-metil-pentanol, 2-etil-butanol, n-heptanol, n-oktanol, 2-etil-hexanol, dekanol, dodekanol, tetradecil-alkohol, undekanol, oleil-alkohol és sztearil-alkohol;

aliciklusos alkoholok, mint például ciklohexanol és metil-ciklohexanol;

aromás alkoholok, mint például benzil-alkohol, metil-benzil-alkohol, izopropil-benzil-alkohol, α -metil-benzil-alkohol és α,α -dimetil-benzil-alkohol; és alkoxilezett alifás alkoholok, mint például n-butil-cellulóz és 1-butoxi-2-propanol.

Ezek közül előnyösek az alifás alkoholok, még előnyösebb a 2-etil-hexanol.

A jelen találmány szerinti készítmény előállítására alkalmas (d) vegyülettől eltérő éterek és észterek leírására a későbbiekben kerül sor.

A találmány szerint alkalmas szénhidrogén oldószerekre a következő példákat soroljuk fel:

alifás szénhidrogének, mint például propán, bután, pentán, hexán, heptán, oktán, dekán, dodekán és kerozin; aliciklusos szénhidrogének, mint például ciklopentán,

ciklohexán és metil-ciklopentán;

aromás szénhidrogének, mint például benzol, toluol és xilol;

halogénezett szénhidrogének, mint például etilén-klorid és klór-benzol; és ezek elegyei.

Ezek közül előnyösek az alifás szénhidrogének, még előnyösebb a dekán.

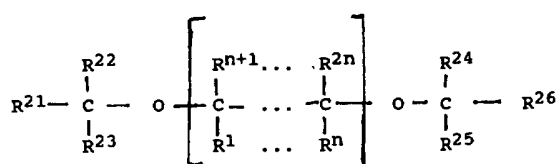
A jelen találmány szerinti készítmény előállításában alkalmazható vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze (a továbbiakban a vegyületet esetenként mint „poliétert” említjük), a több

atom legalább egy szén-, szilícium-, oxigén-, nitrogén-, foszfor-, bór- és kénatom lehet. Előnyösek azok a vegyületek, amelyekben az éterkötéssel összekötött atomokhoz viszonylag nagy szubsztituensek kapcsolódnak. Az említett atomok előnyösen szénatomok.

A viszonylag terjedelmes szubsztituensek több mint 2, előnyösen 3 szénatomosak, egyenes szénláncúak, elágazó szénláncúak vagy gyűrűs szerkezetek. A legelőnyösebb terjedelmes szubsztituensek elágazó szénláncúak vagy gyűrűs szerkezetűek.

A terjedelmes szubsztituensek 3–20 szénatomosak, előnyösen 3–10 szénatomosak, legelőnyösebben pedig 3–7 szénatomosak.

Az ilyen vegyületek, melyekben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze a következő általános képlettel megadható étervegyületek:



mely általános képletben

n jelentése egész szám, melynek értéke $2 \leq n \leq 10$ formában adható meg;

R¹ és a további szubsztituensek, melyek között az utolsó R²⁶, a következő elemeket tartalmazhatják: szén, hidrogén, oxigén, halogén, nitrogén, kén, foszfor, bór és szilícium;

R¹ és R²⁶ között a szubsztituensek tetszőleges kombinációban előfordulhatnak, számuk előnyösen R¹ és R²⁰ közötti, egymáshoz kapcsolódva benzolgyűrűtől különböző tetszőleges gyűrűt alkothatnak; a főlánc pedig tartalmazhat egy szénatomtól különböző atomot.

A vegyületekre, melyekben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, példaként a következőket soroljuk fel:

2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(szek-butil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-fenil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-kumil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(2-fenil-etil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(2-ciklohexil-etil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(p-klór-fenil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(difenil-metil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(2-fluor-fenil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(1-dekahidronaftil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(p-terc-butil-fenil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-diciklohexil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-diciklopentil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-dietil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-dipropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-diizopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-dibutil-1,3-dimetoxi-propán;

2-metil-2-propil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-metil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 5 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-metil-2-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-bisz(p-klór-fenil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-bisz(2-ciklohexil-etil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-metil-2-izobutil-1,3-dimetoxi-propán;
 10 2-metil-2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-difenil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-dibenzil-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-bisz(ciklohexil-metil)-1,3-dimetoxi-propán;
 15 2,2-diizobutil-1,3-dietoxi-propán;
 2,2-diizobutil-1,3-dibutoxi-propán;
 2-izobutil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(1-metil-butil)-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-(1-metil-butil)-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 20 2,2-di(szek-butil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-di(terc-butil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-izopropil-2-izopentil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-fenil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 25 2-fenil-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-benzil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-benzil-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 30 2-ciklopentil-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklohexil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklohexil-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-izopropil-2-szek-butil-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklohexil-2-(ciklohexil-metil)-1,3-dimetoxi-propán;
 35 2,3-difenil-1,4-dietoxi-bután;
 2,3-diciklohexil-1,4-dietoxi-bután;
 2,2-dibenzil-1,4-dietoxi-bután;
 2,3-diciklohexil-1,4-dietoxi-bután;
 2,3-diizopropil-1,4-dietoxi-bután;
 40 2,2-bisz(p-metil-fenil)-1,4-dimetoxi-bután;
 2,3-bisz(p-klór-fenil)-1,4-dimetoxi-bután;
 2,3-bisz(p-fluor-fenil)-1,4-dimetoxi-bután;
 2,4-difenil-1,5-dimetoxi-pentán;
 2,5-difenil-1,5-dimetoxi-hexán;
 45 2,4-diizopropil-1,5-dimetoxi-pentán;
 2,4-diizobutil-1,5-dimetoxi-pentán;
 2,4-diizoamil-1,5-dimetoxi-pentán;
 3-(metoxi-metil-tetrahydrofuran);
 3-(metoxi-metil)-dioxán;
 50 1,3-dibutoxi-propán;
 1,2-diizobutoxi-propán;
 1,2-diizobutoxi-etán;
 1,3-di(izoamil-oxi)-etán;
 1,3-di(amil-oxid)-propán;
 55 1,3-di(izoneopentil-oxi)-etán;
 1,3-di(izoneopentil-oxi)-propán;
 2,2-tetrametilén-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-pentametilén-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-hexametilén-1,3-dimetoxi-propán;
 60 1,2-bisz(metoxi-metil)-ciklohexán;

2,8-dioxa-spiro[5,5]undekán;
 3,7-dioxa-biciklo[3,3,1]nonán;
 3,7-dioxa-biciklo[3,3,0]oktán;
 3,3-diizobutil-1,5-oxo-nonán;
 1,1-di(metoxi-metil)-ciklopentán;
 1,1-bisz(dimetoxi-metil)-ciklohexán;
 1,1-bisz(metoxi-metil)-biciklo[2,2,1]heptán;
 1,1-di(metoxi-metil)-ciklopentán
 2-metil-2-(metoxi-metil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2-ciklohexil-2-(etoxi-metil)-1,3-dietoxi-propán;
 2-ciklohexil-2-(metoxi-metil)-1,3-dimetoxi-propán;
 2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-izopropil-2-izoamil-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-ciklohexil-2-(metoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-izopropil-2-(metoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-izobutil-2-(metoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-ciklohexil-2-(etoxi-metil)-1,3-dietoxi-ciklohexán;
 2-ciklohexil-2-(etoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-izopropil-2-(etoxi-metil)-1,3-dietoxi-ciklohexán;
 2-izopropil-2-(etoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 2-izobutil-2-(etoxi-metil)-1,3-dietoxi-ciklohexán;
 2-izobutil-2-(etoxi-metil)-1,3-dimetoxi-ciklohexán;
 trisz(p-metoxi-fenil)-foszfin;
 metil-fenil-bisz(metoxi-metil)-szilán;
 difenil-bisz(metoxi-metil)-szilán;
 metil-ciklohexil-bisz(metoxi-metil)-szilán;
 di(terc-butyl)-bisz(metoxi-metil)-szilán;
 ciklohexil-(terc-butyl)-bisz(metoxi-metil)-szilán; és
 izopropil-(terc-butyl)-bisz(metoxi-metil)-szilán.

Előnyösek az 1,3-diéterek. Különösen előnyösek a következő vegyületek:

2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-2-izopentil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-diciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-bisz(ciklohexil-metil)-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-2-ciklohexil-1,3-dimetoxi-propán, 2-izopropil-2-(szek-butyl)-1,3-dimetoxi-propán, 2,2-difenil-1,3-dimetoxi-propán és 2-izopropil-2-ciklopentil-1,3-dimetoxi-propán.

A jelen találmány szerinti készítményekben alkalmazható cseppfolyós titánvegyületek lehetnek például a négy vegyértékű titán halogénvegyületei, melyeknek általános képlete:

$Ti(OR)_mX_{4-m}$
 amely általános képletben
 R jelentése szénhidrogéncsoport,
 X jelentése halogénatom,
 m értékét pedig $0 \leq m \leq 4$ összefüggéssel lehet megadni.

A titánvegyületekre példaként a következőket soroljuk fel:

titán-tetrahalogenidek, mint például $TiCl_4$, $TiBr_4$ és TiI_4 ;
 alkoxi-titán-trihalogenidek, mint például $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti[O(n-C_4H_9)]Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ és $Ti[O(izo-C_4H_9)]Br_3$;
 dialkoxi-titán-dihalogenidek, mint például $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti[O(n-C_4H_9)_2]Cl_2$ és $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$;
 trialkoxi-titán-monohalogenidek, mint például $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti[O(n-C_4H_9)]_3Cl$ és $Ti(OC_2H_5)_3Br$; és

tetraalkoxi-titán-vegyületek, mint például $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti[O(n-C_4H_9)]_4$, $Ti[O(izo-C_4H_9)]_4$ és $Ti(O-2-etil-hexil)_4$.

Ezek közül a titán-tetrahalogenidek az előnyösek, 5 legelőnyösebb a titán-tetraklorid.

A titánvegyületeket használhatjuk önmagukban vagy kombinációikban. Használat előtt hígíthatjuk őket egy szénhidrogén oldószerrel. A szénhidrogén oldószereket az előzőekben ismertettük.

10 Az (f) elektrondonor vegyület, mely (d) vegyülettől különbözik, lehet alkohol, észter – ideértve a fémsavak észtereit – és éter. Az (f) elektrondonor elősegítheti a fentiekben említett magnézium-halogén-vegyület oldódását.

A magnézium-halogén-vegyület oldódását elősegíteni képes alkoholokra a fentiekben adtunk meg példákat.

A magnézium halogénvegyületeinek oldódását elősegíteni képes észterekre példaként a következőket soroljuk fel: 2–18 szénatomos szerves savak észterei, mint például metil-formiát, metil-acetát, etil-acetát, 15 vinil-acetát, propil-acetát, oktil-acetát, ciklohexil-acetát, etil-propionát, metil-butirát, etil-valerát, metil-klór-acetát, etil-diklór-acetát, metil-metakrilát, etil-krotonát, etil-ciklohexánkarboxilát, metil-benzoát, etil-benzoát, 20 propil-benzoát, butyl-benzoát, oktil-benzoát, ciklohexil-benzoát, fenil-benzoát, benzil-benzoát, metil-toluát, etil-toluát, amil-toluát, etil-etil-benzoát, metil-anizát, etil-anizát, etil-etoxi-benzoát, γ -butirolakton, δ -valerolakton, kumarin, ftalid és etil-karbonát.

A magnézium halogénvegyületeinek oldódását elősegíteni képes fémsav-észterekre példaként megemlítyük a titanátokat, a vanadátokat, a niobátokat és a cirkonátokat.

A titanátokra példaként a következőket soroljuk fel: ortotitanátok, mint például metil-ortotitanát, etil-ortotitanát, n-propil-ortotitanát, i-propil-ortotitanát, n-butyl-ortotitanát, i-butyl-ortotitanát, n-amil-ortotitanát, 2- 35 etil-hexil-ortotitanát, n-oktil-ortotitanát, fenil-ortotitanát és ciklohexil-ortotitanát; és

polititanátok, mint például poli(metil-titanát), poli(etil-titanát), poli(n-propil-titanát), poli(i-propil-titanát), poli(n-butyl-titanát), poli(i-butyl-titanát), poli(n-amil-titanát), poli(2-etil-hexil-titanát), poli(n-oktil-titanát), poli(fenil-titanát) és poli(ciklohexil-titanát).

A példákon keresztül bemutatott titanátokhoz hasonlóan megemlíthetjük például az ortovanadátokat, polivanadátokat, ortoniobátokat, poliniobátokat, ortocirkonátokat, policirkonátokat, mint példákat a vanadátokra, a niobátokra és a cirkonátokra.

A magnézium halogénvegyületeinek oldódását elősegíteni képes 2–20 szénatomos éterekre példaként megemlítyük a metil-étert, etil-étert, izopropil-étert, butyl-étert, amil-étert, tetrahidrofuránt, anizolt és difenil-étert.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátorkészítmény szilárd titánkatalizátor-komponense (g) elektrondonorként tartalmazhat egy (d)-től különböző elektrondonor vegyületet.

A (g) elektrondonor vegyületek lehetnek fentiekben ismertett alkoholoktól különböző alkoholok, például fenolok, ketonok, aldehidek, karbonsavak, szerves savhalogénidek, savamidok, savanhidridek, anhidridek, 60

alkoxi-szilánok, ammóniák, aminok, nitrilek, piridinek és izocianátok.

A (g) elektrondonor vegyületekre példák a következők: alkoholok, mint például metanol, etanol, propanol, butanol, triklór-metanol, triklór-etanol és triklór-hexanol;

6–20 szénatomos fenolok, amelyek egy rövid szénláncú alkilcsoportot tartalmazhatnak, mint például fenol, krezol, xilenol, etil-fenol, propil-fenol, nonil-fenol, kumil-fenol és naftol;

3–15 szénatomos ketonok, mint például acetone, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton, acetofenon, benzofenon és benzokinon;

2–15 szénatomos aldehidek, mint például acetaldehid, propionaldehid, oktialdehid, benzaldehid, tolualdehid és naftaldehid;

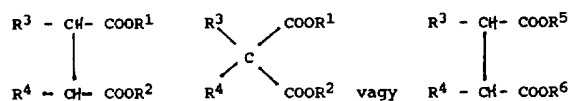
2–15 szénatomos savhalogenidek, mint például acetyl-klorid, benzoyl-klorid, toluoyl-klorid és anizoyl-klorid;

savamidok, mint például N,N-dimetil-acetamid, N,N-dietil-benzamid és N,N-dimetil-toluamid;

aminok, mint például trimetil-amin, trietil-amin, tributil-amin, tribenzil-amin és tetrametil-etilén-diamin; nitrilek, mint például acetonitril, benzonitril és trinitril; piridinek, mint például piridin, metil-piridin, etil-piridin és dimetil-piridin; és

savanhidridek, mint például ecetsavanhidrid, ftál-savanhidrid és benzoecetsavanhidrid.

Az előnyös szerves savészterekre a következő általános képletekkel megadható polikarboxilátokat említjük meg:



Fenti általános képletben

R¹ jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogéncsoport;

R², R⁵ és R⁶ egymástól függetlenül hidrogén- vagy helyettesítetlen vagy helyettesített szénhidrogéncsoport;

R³ és R⁴ egymástól függetlenül hidrogén- vagy helyettesítetlen vagy helyettesített szénhidrogéncsoport, előnyösen legalább egyikük helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogéncsoport;

R³ és R⁴ egymáshoz kötődve gyűrűs szerkezetet alkothat. Ha az R¹–R⁶ csoport szubsztituált, a szubsztituens heteroatomot tartalmaz, mely lehet N, O és S, továbbá a lehetséges helyettesítőcsoportok lehetnek –C–O–C–, –COOR, –COOH, –OH, –SO₃H, –C–N–C– és –NH₂-csoportok.

A polikarboxilátokra példaként a következőket említjük meg:

alifás polikarboxilátok, aliciklusos polikarboxilátok, aromás polikarboxilátok és heterociklusos polikarboxilátok.

A polikarboxilátok előnyös képviselői az n-butyl-maleát, diizobutil-metil-maleát, di(n-hexil)-ciklohexén-

karboxilát, dietil-nadiát, diizopropil-tetrahidroftalát, dietil-ftalát, diizobutil-ftalát, di(n-butyl)-ftalát, di(2-ethyl-hexil)-ftalát és dibutil-3,4-furán-dikarboxilát.

Különösen előnyös karboxilátok a ftalátok.

5 A fentiekben említett elektrondonor tulajdonságú vegyületek közül azok a vegyületek, amelyekben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, különösen előnyösek.

10 A találmány szerinti olefinpolimerizációs szilárd katalizátorkomponenst a következő módon állítjuk elő:

A szilárd titánkatalizátor-komponens előállításához először a fentiekben említett magnézium-halogen-vegyületet érintkeztetjük a fentiekben említett alkohollal a fentiekben említett szénhidrogén oldószerben abból a célból, hogy egy homogén oldatot kapjunk (magnéziumvegyület oldatát), amelyben a magnézium-halogenvegyülete a szénhidrogén és az alkohol elegyéből álló oldószerben oldott állapotban van jelen.

1–40 mol alkoholt alkalmazunk, előnyösen 1,5–20 mólt, 1 mol magnézium-halogen-vegyületre számítva. A szénhidrogén oldószerből 1–30 mólt, előnyösen 1,5–15 mólt használunk 1 mol magnézium-halogen-vegyületre számítva. Az érintkeztetés előnyös hőmérséklete 65–300 °C közötti, különösen előnyösek a 100–200 °C közötti hőmérsékletek, míg az érintkeztetés időtartama 15 perctől 300 percig, előnyösen 30 perctől 120 percig terjedhet.

25 Ezt követően a magnéziumvegyület oldatát egy elektrondonor vegyülettel érintkeztetjük, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, ily módon homogén oldatot kapunk (magnézium-poliéter-oldat).

30 Az elektrondonor vegyületet, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze 0,01–1,0 mólnyi mennyiségben alkalmazzuk, előnyösen 0,1–0,5 mólnyi mennyiségben 1 mol magnézium-halogen-vegyületre számítva a magnéziumvegyület oldatában. Előnyösen az érintkeztetést –20 és 300 °C közötti hajtjuk végre, különösen előnyös, ha az érintkeztetés 20 és 200 °C között történik, és az érintkeztetés időtartama 5–240 perc, előnyösen 10–120 perc.

40 Abból a célból, hogy a magnézium-halogen-vegyületből és a cseppfolyós titánvegyületből egy cseppfolyós elegyet állítsunk elő (magnézium-titán-oldat), ezután a magnézium-poliéter-oldatot a cseppfolyós titánvegyülettel érintkeztetjük.

45 A cseppfolyós titánvegyületből 2–100 g atomnyi mennyiséget, előnyösen 4–50 g atomnyi mennyiséget használunk a magnézium-poliéter-oldatban lévő magnézium 1 g atomnyi mennyiségére számítva. Az előnyös érintkeztetési hőmérséklet –70 és 200 °C közötti, különösen előnyösek a –70 és 50 °C közötti hőmérsékletek, az érintkeztetés időtartama 5–300 perc, előnyösen 30–180 perc.

50 55 A kapott magnézium-titán-oldat hőkezelése 20–300 °C-on, előnyösen 50–150 °C-on egy szilárd titánkatalizátor-komponens kicsapódását váltja ki, mely a szénhidrogén oldószerrel szuszpenziót képez. Az oldat melegítését 10–360 percen át folytatjuk, előnyösen 30–300 percen át.

A jelen találmány szerint a magnézium-poliéter-oldat és a cseppfolyós titánvegyület érintkezését követően a magnézium-titán-oldatot tovább érintkeztethetjük egy elektrondonor vegyülettel. Ha az elektrondonor vegyülettel az érintkeztetést végrehajtjuk, előnyös, hogyha a magnézium-titán-oldatot előzetesen melegítjük. Ha elektrondonor vegyületként olyan vegyületet használunk, amelyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, ez az elektrondonor azonos is lehet, és különbözhet is attól, amit a magnézium-poliéter-oldat előállításánál használtunk.

1 mol magnéziumvegyületre számítva az alkalmazott elektrondonor mennyisége 0,01–5 mol, előnyösen 0,1–1 mol lehet.

A jelen találmány szerint a fentiekben említett szuszpenziót szűrővel szilárd-cseppfolyós szétválasztásnak vethetjük alá, vagy más módon is megkaphatjuk a szilárd anyagot (szilárd titánkatalizátor-komponenst). Adott esetben a szilárd anyagot cseppfolyós titánvegyülettel érintkeztethetjük.

A kapott szilárd titánkatalizátor-komponenst előnyösen egy fentiekben említett szénhidrogén oldószerrel mossuk. A kapott szilárd titánkatalizátor-komponenst szénhidrogén oldószerben szuszpendálhatjuk és olefinpolimerizációs katalizátorkomponensként alkalmazhatjuk. Azt is megtehetjük, hogy a szilárd és a cseppfolyós fázist például szűrővel elkülönítjük, és mielőtt olefinpolimerizációban használnánk, a szilárd anyagot szárítjuk.

A jelen találmány szerinti szilárd titánkatalizátor-komponens a következő alapvető komponenseket tartalmazza:

(a) magnézium: 5–35 tömeg%;

(b) titán: 0,3–10 tömeg%,

(c) halogén: 30–75 tömeg%,

(d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze: 0,5–30 tömeg%,

(e) szénhidrogén: 0,05–20 tömeg%, és

(f) egy (d) vegyülettől eltérő elektrondonor tulajdonságú vegyület: 0,05–7 tömeg%.

A (f) elektrondonor vegyületeket a fentiekben ismertettük, és mint ilyen (f) elektrondonor konkrétan az alkoholokat, az étereket és az észtereket említhetjük meg, amelyek a magnézium-halogén-vegyület oldására képesek.

Az olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponensben az (a) magnézium szükséges mennyisége 5–35 tömeg%, előnyösen 8–30 tömeg%, még előnyösebben 10–28 tömeg%, különösen előnyösen pedig 12–25 tömeg%; a (b) titántartalom 0,3–10 tömeg%, előnyösen 0,5–8 tömeg%, még előnyösebben 0,8–6 tömeg%, legelőnyösebben 1–5 tömeg%; a (c) halogéntartalom 30–75 tömeg%, előnyösen 35–75 tömeg%, még előnyösebben 38–72 tömeg%, legelőnyösebben 40–70 tömeg%. Szükséges továbbá, hogy a (d) elektrondonor vegyület, amelyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze, mennyisége 0,5–30 tömeg%, előnyösen 1–27 tömeg%, még előnyösebben 3–25 tömeg%, legelőnyösebben pedig 5–23 tömeg% legyen; (e) szénhidrogén-tartalom 0,05–20 tömeg%, előnyösen 0,1–15 tömeg%, még előnyösebben 1–12 tömeg%, kü-

lönösen előnyösen 2–10 tömeg%; az (f) elektrondonor komponens mennyisége, mely komponens (d) elektrondonortól eltérő, 0,05–7 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%, még előnyösebben 0,15–4 tömeg%, különösen előnyösen 0,2–3 tömeg%.

Ha a jelen találmány szerinti szilárd, titán olefinpolimerizációs katalizátorkomponens szénhidrogén-tartalma 20 tömeg%-nyi mennyiséget meghalad, a katalizátorrészcskék aggregációja játszódhat le, mely a katalizátorrészcskék tulajdonságait tekintve hátrányos, ennek megfelelően a katalizátorrészcskék alkalmazásával kapott polimerrészcskék tulajdonságai is kevésbé kedvezőek. Másrészt, ha a szénhidrogén mennyisége 0,05 tömeg%-nál kevesebb, nemcsak a katalizátorrészcskék katalitikus tulajdonságokat hátrányosan befolyásoló átalakulása játszódik le, hanem a kapott polimer sztereo-reguláris sajátosságai is kedvezőtlenebbek, és ennek megfelelően a katalizátorrészcskék alkalmazásával kapott polimerrészcskék tulajdonságai is kedvezőtlenebbek.

A fent említett katalizátor-összetételt úgy határozzuk meg, hogy a kapott szilárd titánkatalizátor-komponenst kellően nagy mennyiségű hexánnal mossuk, 13–130 Pa nyomáson, szobahőmérsékleten több mint 2 órán át szárítjuk, majd az összetételt egy ICP (atomabszorpciós spektroszkópiai) módszerrel, GC (gázkromatográfiás) módszerrel vagy egyéb módszerrel mérjük.

A jelen találmány szerinti szilárd titánkatalizátor-komponens az említett (a)–(f) komponenseken kívül egyéb összetevőket is tartalmazhat, például hordozóanyagot, ahol az egyéb komponens szükséges mennyisége kevesebb kell legyen, mint 50 tömeg%, előnyösen nem több, mint 40 tömeg%, még előnyösebben nem több, mint 30 tömeg%, legelőnyösebben kevesebb, mint 20 tömeg%.

A fentiekben ismertetett módszerrel előállított olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponenst egy másik fémorganikus vegyületből álló katalizátor-komponenssel együtt használjuk, amely a periódusos rendszer I és III csoportjába tartozó fémelemet tartalmaz, az olefinpolimerizációs katalizátor létrehozása céljából például egy, a továbbiakban ismertetésre kerülő szerves alumíniumvegyületet.

A következőkben a jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátort részletesebben ismertetjük.

A jelen találmány szerinti első olefinpolimerizációs katalizátor tartalmaz (A) egy szilárd titánkatalizátor-komponenst, egy (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponenst, és adott esetben egy (C) elektrondonor komponenst.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátorok előállításának bemutatására szolgálnak az 1. és 2. ábrák.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor kialakításához használt (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens lehet például a következő általános képlettel megadható szerves alumíniumvegyület:



mely általános képletben

60 R^a jelentése 1–12 szénatomos szénhidrogéncsoport,

X jelentése halogén- vagy hidrogénatom, n értéke 1-től 3-ig terjedhet.

A fenti általános képletben R^a jelentése legfeljebb 12 szénatomos alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoport. Példaként a következőket soroljuk fel: metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, izobutil-, pentil-, hexil-, oktil-, ciklopentil-, ciklohexil-, fenil- és toлилcsoport.

A szerves alumíniumvegyületekre a következő példákat soroljuk fel:

trialkil-alumínium-vegyületek, mint például trimetil-alumínium, trietil-alumínium, triizopropil-alumínium, triizobutil-alumínium, trioktil-alumínium és tri(2-etil-hexil)-alumínium;

alkenil-alumínium-vegyületek, mint például izoprenil-alumínium;

dialkil-alumínium-halogenidek, mint például dimetil-alumínium-klorid, dietil-alumínium-klorid, diizopropil-alumínium-klorid, diizobutil-alumínium-klorid, dimetil-alumínium-bromid;

alkil-alumínium-szeszkvihalogenidek, mint például metil-alumínium-szeszkvihalogenidek, etil-alumínium-szeszkviklorid, izopropil-alumínium-szeszkviklorid, butil-alumínium-szeszkviklorid, etil-alumínium-szeszkvibromid;

alkil-alumínium-dihalogenidek, mint például metil-alumínium-diklorid, etil-alumínium-diklorid, izopropil-alumínium-diklorid, etil-alumínium-dibromid; és

alkil-alumínium-hidrid, mint például dietil-alumínium-hidrid és diizobutil-alumínium-hidrid.

Alkalmazhatók továbbá a következő általános képlettel megadható szerves alumíniumvegyületek:



mely általános képletben

R^a jelentése a fentiekben megadottal megegyezik,

Y jelentése -OR^b, -OSiR^c₃, -OAlR^d₂, -NR^e₂, -SiR^f₃ vagy -N(R^g)AlR^h₂,

n értéke 1 vagy 2.

R^b, R^c, R^d és R^h lehet metil-, etil-, izopropil-, izobutil-, ciklohexil-, fenilcsoport;

R^e jelentése hidrogénatom, metil-, etil-, izopropil- és fenil-, trimetil-szilil-csoport;

R^f és R^g jelentése előnyösen metil- vagy etilcsoportot.

A szerves alumíniumvegyületekre példaként a következő vegyületeket adjuk meg:

(i) R^a_nAl(OR^b)_{3-n} általános képletű vegyület, mint például dimetil-alumínium-metoxid, dietil-alumínium-etoxid, diizobutil-alumínium-metoxid,

(ii) R^a_nAl(OSiR^c)_{3-n}, mint például Et₂Al(OSiMe₃), (izo-Bu)₂Al(OSiMe₃), (izo-Bu)₂Al(OSiEt₃),

(iii) R^a_nAl(OAlR^d)_{3-n}, mint például Et₂AlOAlEt₂, (izo-Bu)₂AlOAl(izo-Bu)₂,

(iv) R^a_nAl(NR^e)_{3-n}, mint például Me₂AlN(Et)₂, Et₂AlNHMe, Me₂AlNH(Et), Et₂AlN(Me₃Si)₂ és (izo-Bu)₂AlN(Me₃Si)₂,

(v) R^a_nAl(SiR^f)_{3-n}, mint például (izo-Bu)₂AlSiMe₃, és

(vi) R^a_nAl[N(R^g)AlR^h]_{3-n}, mint például Et₂AlN(Me)AlEt₂ és (izo-Bu)₂AlN(Et)Al(izo-Bu)₂.

Fenti szerves alumíniumvegyületek közül azok az előnyösek, amelyek a következő általános képletekkel adhatók meg: R^a₃Al, R^a_nAl(OR^b)_{3-n} és R^a_nAl(OAlR^d)_{3-n}.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor előállításánál használt (C) elektrondonor vegyület lehet például előnyösen az az elektrondonor vegyület, amelyet a fent említett (A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál alkalmazunk, és egy szilíciumvegyület, melyet a következő (i) általános képlettel adunk meg:



mely általános képletben

10 n értéke 1, 2 vagy 3;

amikor n értéke 1, R^a jelentése szekunder vagy terciér szénhidrogéncsoport;

ha n értéke 2 vagy 3, legalább R^a szubsztituensek közül egy jelentése szekunder vagy terciér szénhidrogéncsoport; több R^a lehet azonos vagy egymástól különböző;

15

R^b jelentése 1–4 szénatomos szénhidrogéncsoport;

ha 4–n értéke 2 vagy 3, az R^b csoportok lehetnek azonosak vagy egymástól különbözőek.

20

A (i) általános képlettel megadott szilíciumvegyületben a szekunder vagy terciér szénhidrogéncsoport lehet például ciklopentilcsoport, helyettesített ciklopentilcsoport, ciklopentenilcsoport, helyettesített ciklopentenilcsoport, ciklopentadienilcsoport, helyettesített ciklopentadienilcsoport, és egy szénhidrogéncsoport, melyben a szilíciumatommal szomszédos szénatom szekunder vagy terciér.

25

A szubsztituált ciklopentilcsoportok lehetnek például alkilcsoport, mint például 2-metil-ciklopentil-, 3-metil-ciklopentil-, 2-etil-ciklopentil-, 2-n-butil-ciklopentil-, 2,3-dimetil-ciklopentil-, 2,4-dimetil-ciklopentil-, 2,5-dimetil-ciklopentil-, 2,3-dietil-ciklopentil-, 2,3,4-trimetil-ciklopentil-, 2,3,5-trimetil-ciklopentil-, 2,3,4-trietil-ciklopentil-, tetrametil-ciklopentil- és tetraetil-ciklopentil-csoport.

35

A szubsztituált ciklopentenilcsoportok lehetnek például alkilcsoporttal helyettesített ciklopentenilcsoport, mint például 2-metil-ciklopentenil-, 3-metil-ciklopentenil-, 2-etil-ciklopentenil-, 2-n-butil-ciklopentenil-, 2,3-dimetil-ciklopentenil-, 2,4-dimetil-ciklopentenil-, 2,5-dimetil-ciklopentenil-, 2,3,4-trimetil-ciklopentenil-, 2,3,5-trimetil-ciklopentenil-, 2,3,4-trietil-ciklopentenil-, tetrametil-ciklopentenil- és tetraetil-ciklopentenil-csoport.

45

A szubsztituált ciklopentadienilcsoport lehet például alkilcsoporttal helyettesített ciklopentadienilcsoport, így 2-metil-ciklopentadienil-, 3-metil-ciklopentadienil-, 2-etil-ciklopentadienil-, 2-n-butil-ciklopentadienil-, 2,3-dimetil-ciklopentadienil-, 2,4-dimetil-ciklopentadienil-, 2,5-dimetil-ciklopentadienil-, 2,3-dietil-ciklopentadienil-, 2,3,4-trimetil-ciklopentadienil-, 2,3,5-trimetil-ciklopentadienil-, 2,3,4-trietil-ciklopentadienil-, 2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil-, 2,3,4,5-tetraetil-ciklopentadienil-, 1,2,3,4,5-pentametil-ciklopentadienil- és 1,2,3,4,5-pentaetil-ciklopentadienil-csoport.

55

Azokra a szénhidrogéncsoportokra, melyeknek szilíciumatommal szomszédos szénatomja szekunder, a következő csoportokat soroljuk fel példaként: i-propil-, szek-butil-, szek-amil-, α-metil-benzil-csoport. Azokra

60

a szénhidrogéncsoportokra, melyekben a szilíciummal szomszédos szénatom tercier, példaként a következőket soroljuk fel: tercier-butil-, tercier-amil-, α, α' -dimetil-benzil- és adamantils csoport.

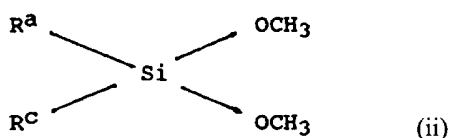
Az (i) általános képlettel megadott szilíciumvegyületek, melyekben n értéke 1, lehetnek például trialkoxi-szilánok, nevezetesen:

ciklopentil-trimetoxi-szilán,
(2-metil-ciklopentil)-trimetoxi-szilán,
(2,3-dimetil-ciklopentil)-trimetoxi-szilán,
ciklopentil-trietoxi-szilán,
izobutil-trietoxi-szilán,
terc-butil-trietoxi-szilán,
ciklohexil-trimetoxi-szilán,
ciklohexil-trietoxi-szilán,
2-norbornil-trimetoxi-szilán és
2-norbornil-trietoxi-szilán.

Az (i) általános képlettel megadott szilíciumvegyületekre, melyekben n értéke 2, példaként a dialkoxi-szilánokat említjük meg, példaként a következőket:

diciklopentil-dietoxi-szilán,
terc-butil-metil-dimetoxi-szilán,
terc-butil-metil-dietoxi-szilán,
terc-amil-metil-dietoxi-szilán,
diciklohexil-dimetoxi-szilán,
ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán,
ciklohexil-metil-dietoxi-szilán és
2-norbornil-metil-dimetoxi-szilán.

Az (i) általános képlettel megadott szilíciumvegyületekre, melyekben n értéke 2, példaként az előnyös (ii) általános képlete dimetoxivegyületeket említjük meg;



mely általános képletben

R^a és R^c egymástól függetlenül jelenthet ciklopentil-csoportot, szubsztituált ciklopentilcsoportot, ciklopentenilcsoportot, szubsztituált ciklopentenilcsoportot, ciklopentadienilcsoportot, szubsztituált ciklopentadienilcsoportot vagy szénhidrogéncsoportot, melyben a szilíciumatommal szomszédos szénatom szekunder vagy tercier.

Az (ii) általános képlettel megadható szilíciumvegyületre a következő példákat soroljuk fel:

diciklopentil-dimetoxi-szilán,
diciklopentenil-dimetoxi-szilán,
diciklopentadienil-dimetoxi-szilán,
di(terc-butil)-dimetoxi-szilán,
di(2-metil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(3-metil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2-etil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3-dimetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,4-dimetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,5-dimetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3-dietil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4-trimetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,5-trimetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,

di(2,3,4-trietil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(tetrametil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(tetraetil-ciklopentil)-dimetoxi-szilán,
di(2-metil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(3-metil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2-etil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2-n-butil/ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3-dimetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,4-dimetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,5-dimetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4-trimetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,5-trimetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4-trietil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(tetrametil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(tetraetil-ciklopentenil)-dimetoxi-szilán,
di(2-metil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(3-metil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2-etil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2-n-butil/ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3-dimetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,4-dimetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,5-dimetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3-dietil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4-trimetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,5-trimetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4-trietil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4,5-tetrametil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(2,3,4,5-tetraetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(1,2,3,4,5-pentametil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(1,2,3,4,5-pentaetil-ciklopentadienil)-dimetoxi-szilán,
di(terc-amil)-dimetoxi-szilán,
di(α, α' -dimetil-benzil)-dimetoxi-szilán,
di(adamantil)-dimetoxi-szilán,
adamantil-terc-butil-dimetoxi-szilán,
ciklopentil-terc-butil-dimetoxi-szilán,
diizopropil-dimetoxi-szilán,
di(szek-butil)-dimetoxi-szilán,
di(szek-amil)-dimetoxi-szilán, és
izopropil-szek-butil-dimetoxi-szilán.

Az (i) általános képlettel megadható szilíciumvegyületekre, melyben n értéke 3, a monoalkoxi-szilánokat említjük meg, köztük a következőket:

triciklopentil-metoxi-szilán,
triciklopentil-etoxi-szilán,
diciklopentil-metil-metoxi-szilán,
diciklopentil-etil-metoxi-szilán,
diciklopentil-metil-etoxi-szilán,
ciklopentil-dimetil-metoxi-szilán,
ciklopentil-dietil-metoxi-szilán, és
ciklopentil-dimetil-etoxi-szilán.

A jelen találmány szerinti második olefinpolimerizációs katalizátor áll:

[I] egy olefinnek fent említett (A) szilárd titánkatalizátor-komponens jelenlétében végrehajtott előpolimerizálásával kapott előpolimerizált katalizátorkomponensből, és a fent említett (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponensből, és adott esetben

[II] egy (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponensből és/vagy

[III] egy (C) elektrondonorból.

Az előpolimerizált katalizátorkomponenst úgy állíthatjuk elő, hogy 1 g (A) szilárd titánkatalizátor-komponensre számítva 0,1–1000 g, előnyösen 0,3–500 g, még előnyösebben 1–200 g olefint előpolimerizáltatunk, az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens és a (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens jelenlétében.

Az előpolimerizációban a katalizátor koncentrációja magasabb lehet, mint a később ismertetésre kerülő polimerizációnál. 1 liter inert szénhidrogén oldószerre számítva a titánatomok móljainak száma a prepolimerizáció során, azaz a szilárd titánkatalizátor-komponens koncentrációja 0,001–200 mmol, előnyösen 0,01–50 mmol, még előnyösebben 0,1–20 mmol, amint azt a későbbiekben ismertetjük.

A szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a prepolimer előállított mennyisége 1 g szilárd titánkatalizátor-komponensre számítva 0,1–1000 g, előnyösen 0,3–500 g legyen. Azaz, a szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens alkalmazott mennyisége a szilárd titánkatalizátor-komponens 1 mol titánatom-tartalmára számítva általában 0,1–300 mol, előnyösen 0,5–100 mol, még előnyösebben 1–50 mol.

A (h) elektron-donor vegyület, amely lehet egy vegyület, melyben több atomot legalább két éterkötés kapcsol össze – mint azt a későbbiekben bemutatjuk –, a jelen találmány értelmében adott esetben alkalmazható az előpolimerizáció során. A szilárd titánkatalizátor-komponens 1 mol titánatom-tartalmára számítva az egyes vegyületek mennyisége 0,1–50 mol, előnyösen 0,5–30 mol, még előnyösebben 1–10 mol lehet.

Az előpolimerizáltatást enyhe reakciókörülmények között hajthatjuk végre oly módon, hogy az olefint és az említett katalizátorkomponenseket inert szénhidrogén oldószerben egyesítjük.

Az inert szénhidrogén oldószerekre példaként a következőket említjük meg:

alifás szénhidrogének, mint például propán, bután, pentán, hexán, heptán, oktán, dekán, dodekán és kerozin; aliciklikus szénhidrogének, mint például a ciklopentán, ciklohexán és a metil-ciklopentán;

aromás szénhidrogének, mint például a benzol, toluol és xilol;

halogénezett szénhidrogének, mint például az etilén-klorid és klór-benzol; és

ezen szénhidrogének elegyei.

Ezek közül előnyösek az alifás szénhidrogének.

Amennyiben inert szénhidrogén oldószert alkalmazunk, előnyös, ha az előpolimerizációt üstreaktorban hajtjuk végre. Az előpolimerizációt végrehajthatjuk az olefin oldószerében is, de lényegében oldószertelen rendszerben is.

Mint a következőkben bemutatjuk, az előpolimerizációban alkalmazott olefin lehet azonos is a polimerizációban használt olefinnel, de attól különbözhet is. Előnyösnek tartjuk, hogyha az olefin propilén.

Az előpolimerizációs reakció hőmérséklete általában –20–100 °C tartományban van, előnyös a –20–80 °C hőmérséklet-tartomány, legelőnyösebb pedig a 0–40 °C közötti.

Az előpolimerizációnál használhatunk molekulatömeg-szabályozót, például hidrogént. Alkalmazása olyan mennyiségben szükséges, hogy az előpolimerizálással kapott polimer belső viszkozitása $[\eta]$ legalább 0,2 dl/g legyen, előnyösen legyen a 0,5–10 dl/g tartományban, dekalinban mérve 135 °C-on.

Mint a fentiekben említettük, az előpolimerizációt előnyösen úgy hajtjuk végre, hogy 1 g (A) szilárd titánkatalizátor-komponensre számítva 0,1–1000 g, előnyösen 0,3–500 g, még előnyösebben 1–200 g prepolimer keletkezzen.

Az előpolimerizációban alkalmazható (h) elektron-donor lehet például nitrogéntartalmú vegyület, oxigéntartalmú vegyület és foszfortartalmú vegyület.

A nitrogéntartalmú vegyületekre példaként a következőket említjük meg:

2,6-diszubsztituált piperidinek, melyek az (a)–(p) képletekkel adhatók meg;

2,5-diszubsztituált piperidinek, melyek a (q)–(v) képletekkel adhatók meg;

helyettesített metilén-diaminok, mint például N,N,N',N'-tetrametil-metilén-diamin és N,N,N',N'-tetraetil-metilén-diamin; és

helyettesített imidazolidinek, mint például 1,3-dibenzil-imidazolidin és 1,3-dibenzil-2-fenil-imidazolidin.

A foszfortartalmú vegyületekre példaként megemlítjük a foszfitokat, például a trietil-foszfitot, tri-n-propil-foszfitot, triizopropil-foszfitot, tri-n-butil-foszfitot, triizobutil-foszfitot, dietil-n-butil-foszfitot és dietil-fenil-foszfitot.

Az oxigéntartalmú vegyületekre a következő példákat hozzuk fel:

a (z)–(ab) képletű 2,6-diszubsztituált tetrahidropiránok;

az (ac) képletű 2,5-diszubsztituált tetrahidropirán.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátort alkalmazni lehet cseppfolyós fázisú polimerizációnál, így szuszpenziós polimerizációnál, vagy gázfázisú polimerizációs folyamatokban.

A polimerizációban alkalmazható olefinek lehetnek etilén és 3–20 szénatomos olefinek, például propilén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén, 1-oktén, 1-decén, 1-dodecén, 1-tetradecén, 1-hexadecén, 1-oktadecén, 1-ejkozén, ciklopentén, cikloheptén, norbornén, 5-metil-2-norbornén, tetraciklododecén és 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-oktahidronaftalin, továbbá a sztirol, vinil-ciklohexán, diének.

Ha a polimerizációt folyadék fázisban hajtjuk végre, ugyanazokat az inert szénhidrogén oldószereket használhatjuk, amelyeket az előpolimerizációval kapcsolatban mint használható oldószereket említettünk meg, továbbá a polimerizációs reakció oldószereként a reakció körülményeitől függően használhatunk cseppfolyós olefineket is.

Ha a jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátorral olefint polimerizálunk, az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens (vagy az előpolimerizált katalizátorkomponens) alkalmazott mennyisége általában 0,001–0,5 mmol, előnyösen 0,005–0,1 mmol, ha a ka-

talizátor mennyiségét mint titánatom-mennyiséget fejezzük ki 1 liter polimerizációs térfogatra számítva. A (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens alkalmazott mennyisége általában 1–2000 mol, előnyösen 5–500 mol, ha a komponens mennyiségét mint fématommennyiséget fejezzük ki az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens (vagy előpolimerizált katalizátorkomponens) 1 mólnyi titánatom-tartalmára vonatkoztatva a polimerizációs rendszerben. Továbbá, adott esetben a polimerizáció során (C) elektronodonort használunk, általában 0,001–10 mol, előnyösen 0,01–2 mol mennyiségben a szerves alumíniumvegyület komponens 1 mólnyi fématom tartalmára vonatkoztatva.

A kapott polimer molekula tömegét hidrogén betáplálásával szabályozhatjuk a polimerizáció során, ily módon nagy olvadékfolyási sebességgel (MFR: flow rate) jellemezhető polimert állíthatunk elő.

A jelen találmány szerint az olefinpolimerizáció hőmérséklete általában 20–200 °C, előnyösen 50–150 °C, a polimerizáció közben a nyomás általában 0,1–10 MPa, előnyösen 0,2–5 MPa.

A jelen találmány szerint a polimerizációs eljárást végrehajthatjuk bármilyen üst típusú, félfolyamatos vagy folyamatos reaktorban. Továbbá a polimerizációt kivitelezhetjük kettő vagy több lépésben is, ahol az egyes lépésekben különböző reakciókörülményeket alkalmazunk.

A polimer, amelyet a fentiekben ismertetett katalizátorral végrehajtott olefin-homopolimerizációban vagy kopolimerizációban állítunk elő, 0,01–100 dl/g, előnyösen 0,1–50 dl/g belső viszkozitással $[\eta]$ jellemezhető.

Az így kapott olefin polimerek adott esetben különböző adalékanyagokkal dolgozhatók össze, például hőstabilizáló adalékkal, öregedésgátlóval, antisztatikus hatású adalékkal, csomósodásgátlóval, csúsztatóanyaggal, magképző adalékkal, pigmenttel, festékkel és szerves vagy szervetlen töltőanyaggal.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor tartalmazhat továbbá egyéb, az olefinpolimerizációnál előnyös adalékanyagot is, mint a fentiekben említettek. A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor polimerizációs aktivitása kitűnő.

A jelen találmány szerinti olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazásával olefin (ko)polimer állítható elő, melynek részecskemérete egységes, portartalma kisebb, sűrűsége nagy, és sztereoregularitása kiváló.

Jelen találmányt részletesebben a következő példákon keresztül mutatjuk be.

1. példa

(A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

35,2 g vízmentes magnézium-kloridot, 422 ml dekánt és 390,6 g 2-etil-hexil-alkoholt összekeverünk, és 130 °C-on 2 órán át melegítünk. Homogén oldatot (magnéziumvegyület-oldat) kapunk. Ezután 31,1 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a kapott homogén oldathoz. Az említett komponensek érintkezése céljából az elegyet 130 °C-on 1 órán át kevertetjük.

A kapott homogén oldatot (magnézium-poliéter-oldat) szobahőmérsékletre hűtjük, és ezután a homogén oldatból 75 g-ot cseppenként 200 ml titán-tetra-kloridhoz csepegtetünk –20 °C-on, körülbelül 1 óra alatt.

A betáplálás befejezését követően a kapott folyadék elegy (magnézium-titán-oldat) hőmérsékletét körülbelül 4 óra alatt 110 °C-ra emeljük.

Amikor a folyadékelegy hőmérséklete a 110 °C-ot elérte, 4,04 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk hozzá. Érintkeztetés céljából a kapott elegyet ugyanezen a hőmérsékleten 2 órán át kevertetjük.

Az érintkeztetést követően az elegyet forrón szűrjük, és szilárdanyag-tartalmát elkülönítjük. A szilárd anyagot 275 ml titán-tetra-kloridban szuszpendáljuk, majd 2 órára 110 °C-ra melegítjük, hogy további érintkezést (reakciót) indítsunk el. Ezt követően a forró szilárd anyagot jól kimossuk dekánnal és hexánnal 110 °C-on, mignem a mosóoldatban titánt már nem lehet kimutatni.

Így (A) szilárd titánkatalizátor-komponenst állítunk elő. A katalizátorkomponenst dekánban szuszpendálva tároljuk. A szuszpenzió egy alikvotrészt kivesszük, megszáritjuk és a katalizátor összetételét meghatározzuk. A vizsgálat eredménye azt mutatja, hogy a (A) szilárd titánkatalizátor-komponens 2,2 tömeg% titánt, 15 tömeg% magnéziumot, 60 tömeg% klórt, 17,3 tömeg% 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt, 5,4 tömeg% dekánt és 0,1 tömeg% 2-etil-hexanolt (2-etil-hexil-oxi-csoportot) tartalmaz.

Polimerizáció

750 ml tisztított n-hexánt töltünk egy 2 liter belső térfogatú autoklávba, továbbá 0,75 mmol trietil-alumíniumot, 0,075 mmol ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt és titánatom-tartalmát tekintve 0,0075 mmol (A) szilárd titánkatalizátor-komponenst 60 °C-on propilén-atmoszférában.

Ezután 200 ml hidrogént táplálunk az autoklávba, és hőmérsékletét 70 °C-ra emeljük. Ezen a hőmérsékleten a propilénpolimerizációs reakciót 2 órán keresztül folytatjuk. Polimerizáció közben a nyomás 0,7 MPa.

A polimerizáltatás befejezését követően a szilárd terméket tartalmazó szuszpenziót szűrjük, és ily módon a fehér, szilárd terméket a cseppfolyós fázistól elkülönítjük. A szilárd anyagot szárítjuk, és így fehér, porszerű, szilárd polimert kapunk. A hozam 318,6 g száraz anyag. A polimert heptánnal extraháljuk, olvadékfolyási sebessége (MFR-értéke) 3,6 dg/min, látszólagos térfogati sűrűsége 0,4 g/ml. Ugyanakkor a cseppfolyós fázis 3,6 g oldószeroldható polimert tartalmaz. A katalitikus aktivitás 42 500 g polipropilén/mmol titán, és a sztereospecifikusság (t.I.I.) az egész termékre nézve 98,4%.

2. példa

(B) előpolimerizált katalizátorkomponens előállítása

Egy 400 ml-es, négynyakú, keverővel felszerelt üvegreaktorba 100 ml tisztított n-hexánt, 3 mmol trietil-

alumíniumot és titántartalmát tekintve 1,0 mmol 1. példa szerint előállított (A) szilárd titánkatalizátor-komponens táplálunk nitrogénatmoszférában. Ezután propilént táplálunk a reaktorba, 3,2 liter/óra betáplálási sebességgel 1 órán át, 20 °C-on, és lejátszatjuk a polimerizációs reakciót.

A propilén betáplálását követően a reaktort nitrogénnel kiöblítjük, és tartalmát kétszer mossuk oly módon, hogy a folyadékot dekantáljuk és tiszta, normál hexánt táplálunk be. Ezt követően a terméket tiszta, normál hexánban szuszpendáljuk, és az egészet egy lombikba visszük át, amelyben a továbbiakban mint (B) előpolimerizált katalizátorkomponenset tároljuk.

Polimerizáció

Egy 2 literes belső térfogatú autoklávba 750 ml tisztított n-hexánt töltünk, továbbá 0,75 mmol trietil-alumíniumot, 0,75 mmol ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt és titánatom-tartalmát tekintve 0,0075 mmol (B) előpolimerizált katalizátorkomponenset 60 °C-on propilén-atmoszférában.

Ezután 200 ml hidrogént táplálunk az autoklávba, és az autokláv hőmérsékletét 70 °C-ra emeljük. Ezen a hőmérsékleten a propilén polimerizáltatását 2 órán át folytatjuk. A nyomást a polimerizációs reakció közben 0,8 MPa értéken tartjuk.

A polimerizációs reakciót követően a szilárd terméket tartalmazó szuszpenziót szűrjük, a fehér, szilárd anyagot a cseppfolyós fázistól elkülönítjük. A szilárd anyagot ezután szárítjuk, és így fehér, porszerű, szilárd polimert kapunk. A hozam 398 g szárazanyag. A polimer forró heptános extrakciójának maradéka 99 tömeg%, MFR-értéke 4,0 dg/min látszólagos térfogati sűrűsége 0,42 g/ml.

A cseppfolyós fázis koncentráálásával 1,2 g oldószerben oldható polimert kapunk. A katalitikus aktivitás 53 100 g polipropilén/mmol titán, a t.I.I. érték az egész termékre 98,7%.

3. példa

A (C) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása

Az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens 1. példa szerinti előállítási eljárását követjük annyi eltéréssel, hogy 0,81 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on, és ily módon (C) szilárd titánkatalizátor-komponenset kapjuk. A (C) szilárd titánkatalizátor-komponens kémiai analízisének eredményeit a 2. táblázatban mutatjuk be.

Polimerizáció

Az 1. példánál ismertetett polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy a (C) szilárd titánkatalizátor-komponenset alkalmazzuk. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

4. példa

A (C) szilárd titánkatalizátor-komponens előpolimerizáltatása

A 2. példában ismertetett előpolimerizáltatási eljárást követjük annyi módosítással, hogy (C) szilárd titánkatalizátor-komponenset alkalmazzuk (D) előpolimerizált katalizátor előállításához.

Polimerizáció

A 2. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi eltéréssel, hogy (D) előpolimerizált katalizátort alkalmazzuk. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

5. példa

Az (E) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása

Az 1. példa szerinti eljárást követjük az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál annyi módosítással, hogy a hőmérsékletet –20 °C-ról 110 °C-ra emeljük 2 órás időtartamra és 0,81 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on. A (E) szilárd titánkatalizátor-komponenset állítjuk elő. A (E) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételére vonatkozó vizsgálati eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy (E) szilárd titánkatalizátor-komponenset alkalmazzuk. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

6. példa

A (F) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása

Az 1. példa szerinti eljárást követjük az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására annyi módosítással, hogy 24,9 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a magnézium-klorid-oldathoz, továbbá 1,62 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on. A (F) szilárd titánkatalizátor-komponenset állítjuk elő. A (F) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételére vonatkozó vizsgálati eredményeket a 2. táblázatban közöljük.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást ismételtük annyi módosítással, hogy (F) szilárd titánkatalizátor-komponenset használjuk. Az eredményeket az 1. táblázatban mutatjuk be.

7. példa

A (G) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása

Az 1. példa szerinti előállítási eljárást alkalmazzuk az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására annyi módosítással, hogy a magnézium-klorid-oldathoz 24 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk, továbbá a magnézium-titán-oldathoz 1,62 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt 110 °C-on. Így (G) szilárd titánkatalizátor-komponenset állítjuk elő. A (G) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételi adatait a 2. táblázatban adjuk meg.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást ismételtük annyi módosítással, hogy (G) szilárd titánkatalizátor-komponenset alkalmazzuk. A kapott eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

1. összehasonlító példa

A (H) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása

Az 1. példa szerinti előállítási eljárást követjük az (A) szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál

annyi módosítással, hogy a magnézium-klorid-oldathoz 21,3 g ftálsavanhidridet adunk a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett, és a magnézium-titán-oldatba 5,22 g diizobutil-ftalátot a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 110 °C-on. Így (H) szilárd titánkatalizátor-komponenst állítjuk elő.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy a (H) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

Példa sorszáma	Elektrondonor	Aktivitás (g-PP/ mM-Ti)	t-I.I. (%)	MFR (dg/min)	Látszólagos térfogati sűrűség (g/ml)
1.	CMMS	42 500	98,4	3,6	0,40
2.	CMMS	53 100	98,7	4,0	0,42
3.	CMMS	50 600	98,1	4,0	0,39
4.	CMMS	53 100	98,7	4,0	0,42
5.	CMMS	53 900	98,2	1,9	0,42
6.	CMMS	48 600	98,5	2,2	0,42
7.	CMMS	52 500	98,4	2,3	0,44
Összehasonlító 1. példa	CMMS	24 300	98,0	5,2	0,45

CMMS: ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán

2. táblázat

Szilárd katalizátor- komponens	Mg (tömeg%)	Ti (tömeg%)	Cl (tömeg%)	IPAMP (tömeg%)	Dekán (tömeg%)	2-Etil-hexanol* [elektrondonor (f)]
(A)	15	2,2	60	17,3	5,3	0,2
(C)	15	2,7	58	19,3	4,8	0,2
(E)	18	2,2	59	15,3	5,3	0,2
(F)	17	2,3	62	11,6	6,8	0,2
(G)	16	2,4	63	10,9	7,4	0,3

IPAMP: 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán

* 2-etil-hexil-oxi-csoport

8. példa

Az (I) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítása
95,2 g vízmentes magnézium-kloridot, 305 ml dekánt és 1600 ml tetrahidrofuránt összekeverünk és visszafolyató hűtő alatt forralunk abból a célból, hogy homogén oldatot (magnéziumvegyület oldata) állítsunk elő. Ezután 31,1 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a kapott homogén oldathoz, és a fent említett komponensek érintkeztetése céljából a visszafolyató hűtő alatti forralás hőmérsékletén az elegyet kevertetjük.

A kapott homogén oldatot (magnézium-poliéter-oldatot) szobahőmérsékletre hűtjük, majd a homogén oldatból 75 ml-t cseppenként -20 °C-on körülbelül 1 óra alatt 200 ml titán-tetrakloridhoz csepegtetünk.

Miután a betáplálást befejeztük, a kapott folyadék-elegyet (magnézium-titán-oldat) hőmérsékletét körülbelül 3 óra alatt 60 °C-ra emeljük. Amikor a folyadék-elegyet hőmérséklete a 60 °C-ot eléri, 2,02 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk hozzá, majd a kapott elegyet ugyanezen a hőmérsékleten, 2 órán át az érintkeztetés megvalósítása céljából kevertetjük.

Az érintkeztetés befejezésekor a reakcióelegyből a szilárd anyagot forró szűrővel elkülönítjük. A szilárd anyagot 275 ml titán-tetrakloridban szuszpendáljuk, majd a szuszpenziót 2 órán át 110 °C-on melegítjük, hogy a további érintkeztetést (reakciót) kiváltsuk. Miután a további érintkeztetést végrehajtottuk, a szilárd részt forró szűrővel ismét elkülönítjük.

A kapott szilárd anyagot ismét 275 ml titán-tetrakloridban szuszpendáljuk, és 2 órán át 110 °C-on tartjuk. Utóbbi érintkeztetés befejezésekor a szilárd anyagot ismét forró szűrővel elkülönítjük. A kapott szilárd anyagot dekánnal és hexánnal 110 °C-on alaposan kimossuk, amíg a mosóoldat titánvegyületet már nem tartalmaz.

Így (I) szilárd titánkatalizátor-komponenst állítjuk elő.

A (I) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételének jellemzőit a 4. táblázatban adjuk meg.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy az (I) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

9. példa

A (J) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

62,0 g vízmentes magnézium-kloridot, 469 ml dekánt és 469 ml tetrabutoxi-titanátot elegyítünk és melegítünk 2 órán át 130 °C-on abból a célból, hogy homogén oldatot (magnéziumvegyület-oldatot) állítsunk elő. Ezután 20,2 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a kapott homogén oldathoz, és az elegyet 130 °C-on, 1 órán át a fent említett komponensek érintkeztetése céljából kevertetjük.

A kapott homogén oldatot (magnézium-poliéter-oldat) szobahőmérsékletre hűtjük, és ezután a homogén oldatból 115 ml-t –20 °C-on, körülbelül 1 óra alatt cseppenként 200 ml titán-tetrakloridhoz adunk.

A betáplálás befejezését követően a kapott cseppfolyós elegy (magnézium-titán-oldat) hőmérsékletét körülbelül 4 óra alatt 110 °C-ra emeljük.

Amikor a folyadékelegy hőmérséklete a 110 °C-ot elérte, 4,04 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk hozzá, és a kapott elegyet ugyanazon a hőmérsékleten, 2 órán át az érintkeztetés kiváltása céljából kevertetjük.

Az érintkeztetést követően a szilárd anyagot a reakcióelegyből forró szűrővel elkülönítjük. A szilárd részt 275 ml titán-tetrakloridban szuszpendáljuk, majd 2 órán át 110 °C-on melegítjük, hogy a további érintkeztetést (reakciót) kiváltsuk. Miután a további érintkeztetést is végrehajtottuk, a szilárd részt ismét forró szűrővel elkülönítjük. Az elkülönített szilárd anyagot dekánnal és hexánnal 110 °C-on alaposan kimossuk mindaddig, ameddig a mosóoldatban már nem mutatható ki szabad titánvegyület.

Így a (J) szilárd titánkatalizátor-komponenst állítjuk elő.

A (J) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételét a 4. táblázatban adjuk meg.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást ismételjük annyi módosítással, hogy (J) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket a 3. táblázatban mutatjuk be.

10. példa

A (K) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

62 g vízmentes magnézium-kloridot, 400 ml dekánt, 309,6 ml 2-etil-hexil-alkoholt és 228,4 ml tetrabutoxi-titanátot összekeverünk, és 2 órán át 130 °C-on melegítünk, hogy homogén oldatot (magnéziumvegyület-oldatot) állítsunk elő. Ezután 20,2 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk a kapott homogén oldathoz, és az elegyet 130 °C-on, 1 órán át a fent említett komponensek érintkeztetésének megvalósítása céljából kevertetjük.

A kapott homogén oldatot (magnézium-poliéter-oldat) szobahőmérsékletre hűtjük, majd a homogén oldatból 115 ml-t –20 °C-on, 1 óra alatt cseppenként 200 ml titán-tetrakloridhoz adunk.

Miután a betáplálást befejeztük, a kapott folyadékelegy (magnézium-titán-oldat) hőmérsékletét körülbelül 4 óra alatt 110 °C-ra emeljük. Amikor a folyadékelegy

hőmérséklete a 110 °C-ot elérte, 4,04 g 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propánt adunk hozzá, és a kapott elegyet ugyanazon a hőmérsékleten, 2 órán át az érintkeztetés megvalósítása céljából kevertetjük.

5 Az érintkeztetés befejezését követően a reakcióelegyből forró szűrővel a szilárd részt elkülönítjük. A szilárd részt 275 ml titán-tetrakloridban szuszpendáljuk, hőmérsékletét a további érintkeztetés (reakció) kiváltása céljából 2 órán át 110 °C-on melegítjük. A további érintkeztetést követően a szilárd részt ismét forró szűrővel elkülönítjük. A kapott szilárd anyagot dekánnal és heptánnal 110 °C-on alaposan kimossuk, amíg a mosóoldatban szabad titánvegyület már mutatható ki.

15 A (K) szilárd titánkatalizátor-komponenst állítjuk elő. A (K) szilárd titánkatalizátor-komponens összetételét a 4. táblázatban közöljük.

Polimerizáció

20 Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy (K) szilárd titánkatalizátor-komponenst használjuk. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

2. összehasonlító példa

Az (L) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

A szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál a 8. példában ismertetett eljárást ismételjük annyi módosítással, hogy a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 21,3 g ftálsavanhidridet adunk a magnézium-klorid-oldathoz, és 2,61 g diizobutil-ftalátot a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on abból a célból, hogy az (L) szilárd titánkatalizátor-komponenst előállítsuk.

Polimerizáció

35 Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást követjük annyi módosítással, hogy az (L) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

3. összehasonlító példa

Az (M) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

A szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál a 9. példában ismertetett eljárást ismételjük annyi módosítással, hogy a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 11,8 g ftálsavanhidridet adunk a magnézium-klorid-oldathoz, és a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 3,39 g diizobutil-ftalátot adunk a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on abból a célból, hogy az (M) szilárd titánkatalizátor-komponenst előállítsuk.

Polimerizáció

55 Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást ismételjük annyi módosítással, hogy az (M) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

4. összehasonlító példa

Az (N) szilárd titánkatalizátor-komponens előállítás

60 A szilárd titánkatalizátor-komponens előállításánál a 10. példa szerinti eljárást ismételjük annyi módosítással,

hogy a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 11,8 g ftálsavanhidridet adunk a magnézium-klorid-oldathoz, és a 2-izopentil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán helyett 3,39 g diizobutil-ftalátot adunk a magnézium-titán-oldathoz 110 °C-on abból a célból, hogy az (N) szilárd titánkatalizátor-komponenst előállítsuk.

Polimerizáció

Az 1. példa szerinti polimerizációs eljárást ismételjük annyi módosítással, hogy az (N) szilárd titánkatalizátor-komponenst alkalmazzuk. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

3. táblázat

Példa sorszáma	Elektron donor	Aktivitás (g-PP/mM-Ti)	t-I.I. (%)	MFR (dg/min)	Látszólagos térfogati sűrűség (g/ml)
8. (I)	CMMS	38 600	98,0	4,5	0,40
9. (J)	CMMS	39 800	98,2	5,0	0,41
10. (K)	CMMS	40 200	98,1	4,2	0,40
Összehasonlító 2. példa (L)	CMMS	20 100	97,6	6,1	0,42
Összehasonlító 3. példa (M)	CMMS	21 500	97,7	6,2	0,41
Összehasonlító 4. példa (N)	CMMS	22 000	97,5	7,0	0,40

CMMS: ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán

4. táblázat

Szilárd katalizátor komponens	Mg (tömeg%)	Ti (tömeg%)	Cl (tömeg%)	IPAMP (tömeg%)	Dekán (tömeg%)	Elektron donor (f)
(I)	18	2,0	62	15,2	2,6	0,2 ¹⁾
(J)	16	3,0	58	17,6	5,2	0,2 ²⁾
(K)	17	3,2	59	16,3	4,2	0,3 ³⁾

¹⁾ tetrahydrofuran

²⁾ tetrabutoxi-titanát

³⁾ tetrabutoxi-titanát+2-etil-hexil-oxi-titanát

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens, mely magnéziumot, titánt és halogénatomot tartalmaz, és amely egy halogéntartalmú magnéziumvegyület, elektron donor vegyületek és egy cseppfolyós titánvegyület kölcsönhatásaként kialakult termék, *azzal jellemezve*, hogy a következő lépésekből álló eljárással van előállítva:

- egy halogéntartalmú magnéziumvegyületet és egy (f) elektron donor vegyületet – mely egy alkohol, éter vagy észter lehet – egy szénhidrogén oldószerben érintkeztetünk, 1 mol halogéntartalmú magnéziumvegyületre vonatkoztatva 1–30 mol szénhidrogén oldószert és 1–40 mol elektron donor vegyületet alkalmazva, és ily módon egy magnéziumvegyület-oldatot állítunk elő;
- a magnéziumvegyület-oldatot érintkeztetjük egy (d) elektron donor vegyülettel, melyben több atomot összekapcsoló, legalább két éterkötés van, ahol a több atom a szén-, szilícium- és foszforato-

mok közül legalább az egyiket tartalmazza és a (d) mennyisége a halogéntartalmú magnéziumvegyület 1 móljára vonatkoztatva 0,01–1,0 mol; és – a kapott oldatot, a magnézium-poliéter-oldatban lévő 1 g atomtömegnyi magnéziumra vonatkoztatva, 2–100 g atomtömegnyi mennyiségben egy cseppfolyós titánvegyülettel érintkeztetjük, és – a kapott magnézium-titán-oldatot kívánt esetben tovább érintkeztetjük egy harmadik elektron donor vegyülettel, melynek mennyisége 1 mol halogéntartalmú magnéziumvegyületre vonatkoztatva 0,01–5,0 mol,

50 ahol az (f) elektron donor vegyület, melyet a magnéziumvegyület-oldat előállításához használunk, a (d) vegyülettől eltérő;

és ily módon egy szilárd terméket kapunk, amely atomabszorpciós spektroszkópiai módszerrel vagy gázkromatográfiás módszerrel meghatározva a következő alapvető komponenseket tartalmazza:

- (a) magnézium: 5–35 tömeg%,
- (b) titán: 0,3–10 tömeg%,
- (c) halogén: 30–75 tömeg%,

(d) elektrondonor vegyület, melyben több atomot összekapcsoló, legalább két éterkötés van: 0,5–30 tömeg%,

(e) szénhidrogén: 0,05–20 tömeg%, és

(f) (d) vegyülettől eltérő elektrondonor vegyület: 0,05–7 tömeg%.

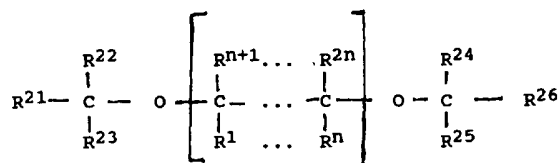
2. Az 1. igénypont szerinti olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens, *azzal jellemezve*, hogy olyan eljárással van előállítva, ahol a kapott magnézium-titán-oldatot tovább érintkeztetjük egy harmadik elektrondonor vegyülettel, melynek mennyisége 1 mol halogéntartalmú magnéziumvegyületre vonatkoztatva 0,01–5,0 mol.

3. A 2. igénypont szerinti olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens, *azzal jellemezve*, hogy a harmadik elektrondonor vegyület

- egy (d) vegyület, melyben több atomot összekapcsoló, legalább két éterkötés van, ahol a több atom a szén-, szilícium- és foszforatomok közül legalább az egyiket tartalmazza;
- egy alkohol, észter, fémsavészter vagy (d) vegyülettől különböző éter; vagy
- egy fenol, keton, aldehid, karbonsav, szerves savhalogénid, savamid, savanhidrid, alkoxiszilán, ammónia, amin, nitril, piridinszármazék vagy izocianát.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens, *azzal jellemezve*, hogy a következő vegyületek közül választott komponenseket tartalmaz:

- (a) magnéziumkomponensként és (c) halogénkomponensként magnézium-dihalogenidet, alkoximagnézium-halogenidet és aril-oxi-magnézium-halogenidet;
- (b) titánkomponensként $Ti(OR)_mX_{4-m}$ általános képletű vegyületet, ahol R jelentése szénhidrogéncsoport, X jelentése halogénatom, m értéke $0 \leq m \leq 4$;
- (d) vegyületként,



általános képletű vegyületet, melyben

n értéke $2 \leq n \leq 10$ összefüggést kielégítő egész szám; R^1-R^{26} szubsztituensek mindegyike legalább egy következő elemet tartalmaz szén-, hidrogén-, oxigén-, halogén-, nitrogén-, kén-, foszfor-, bór- és szilíciumatom, és R^1-R^{26} szubsztituensek bármilyen kombinációban benzolgyűrűtől különböző gyűrűt alkothatnak, mely gyűrűben egy szénatomtól eltérő atom is lehet;

- (e) vegyületként alifás szénhidrogént, aliciklusos szénhidrogént, aromás szénhidrogént, halogénezett szénhidrogént vagy ezek elegyét; és
- (f) vegyületként, alifás alkoholt, aliciklusos alkoholt, aromás alkoholt, alkoxilezett alifás alkoholt,

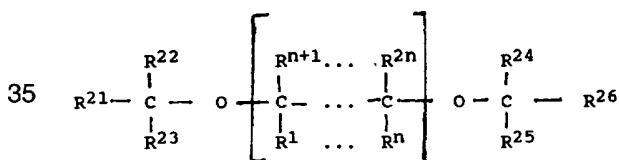
2–18 szénatomos szerves savésztert, titán, vanádium-, nióbbium- vagy cirkóniumsav-észtert, vagy 2–20 szénatomos étert tartalmaz.

5. Eljárás olefinpolimerizációs szilárd titánkatalizátor-komponens előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

- egy halogéntartalmú magnéziumvegyületet egy szénhidrogén oldószerben érintkeztetünk egy vegyülettel, mely alkohol, éter vagy észter lehet, és ily módon magnéziumvegyület-oldatot állítunk elő;
- a magnéziumvegyület-oldatot érintkeztetjük egy vegyülettel, melyben több atomot összekapcsoló, legalább két éterkötés van;
- a kapott oldatot folyékony titánvegyülettel érintkeztetjük; és
- kívánt esetben a kapott oldatot egy elektrondonor vegyülettel érintkeztetjük.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy

- halogéntartalmú magnéziumvegyületként magnézium-dihalogenidet, alkoxi-magnézium-halogenidet vagy aril-oxi-magnézium-halogenidet;
- alkoholként alifás alkoholt, aliciklusos alkoholt, aromás alkoholt vagy alkoxilezett alifás alkoholt;
- éterként 2–20 szénatomos étert;
- észterként 2–18 szénatomos szerves savésztert vagy titán-, vanádium-, nióbbium- vagy cirkóniumsav-észtert;
- szénhidrogén oldószerként alifás szénhidrogént, aliciklusos szénhidrogént, aromás szénhidrogént, halogénezett szénhidrogént vagy ezek keverékeit;
- legalább két éterkötést tartalmazó vegyületként



általános képletű vegyületet, melyben

n értéke $2 \leq n \leq 10$ összefüggést kielégítő egész szám; R^1-R^{26} szubsztituensek mindegyike legalább egy következő elemet tartalmaz szén-, hidrogén-, oxigén-, halogén-, nitrogén-, kén-, foszfor-, bór- és szilíciumatom, és R^1-R^{26} szubsztituensek bármilyen kombinációban benzolgyűrűtől különböző gyűrűt alkothatnak, mely gyűrűben egy szénatomtól eltérő atom is lehet;

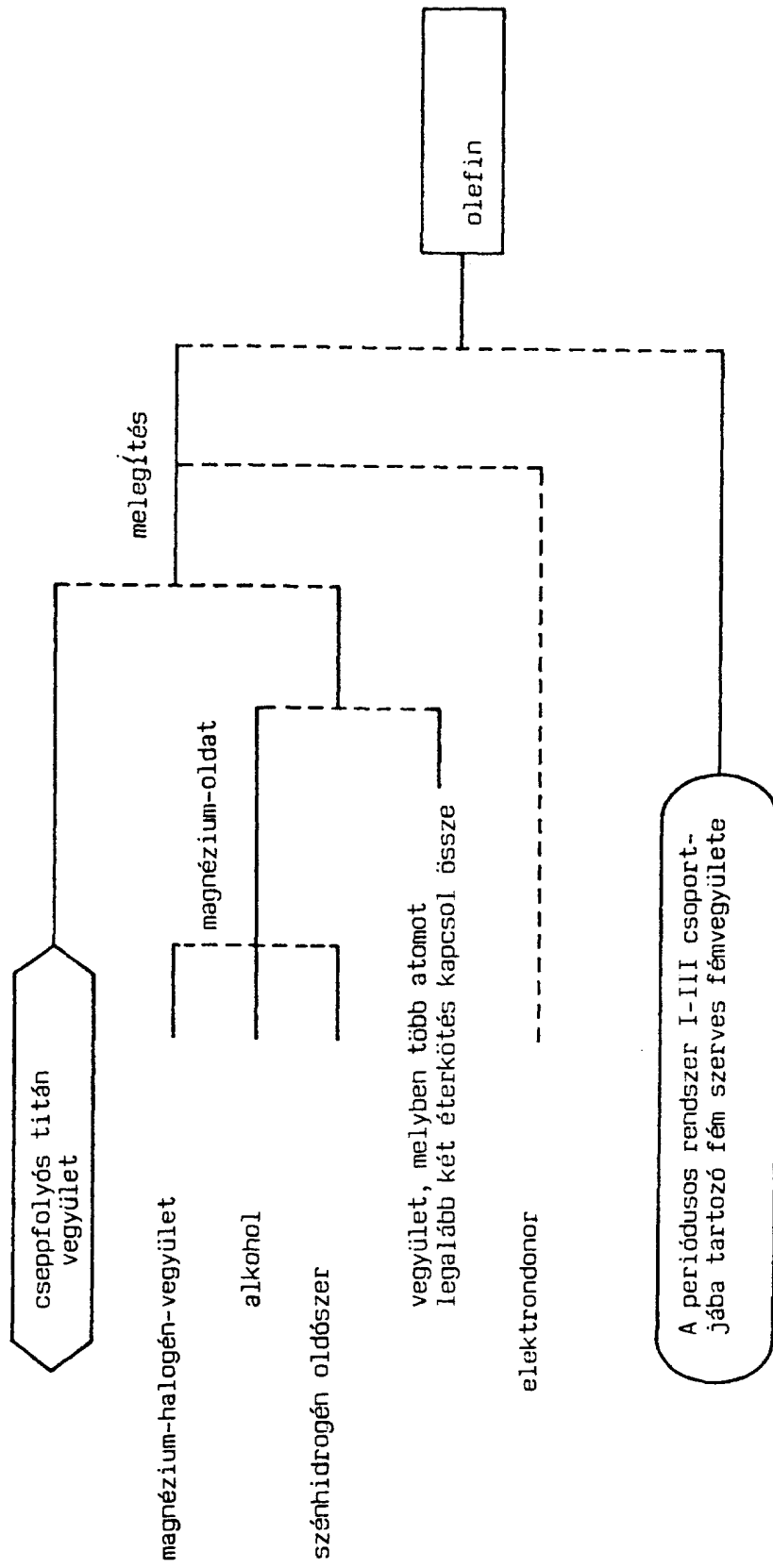
- cseppfolyós titánvegyületként $Ti(OR)_mX_{4-m}$ általános képletű vegyületet, ahol R jelentése szénhidrogéncsoport, X jelentése halogénatom és m értéke $0 \leq m \leq 4$, alkalmazunk.

7. Az 5. vagy 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kapott oldatot egy további lépésben egy elektrondonor vegyülettel érintkeztetjük.

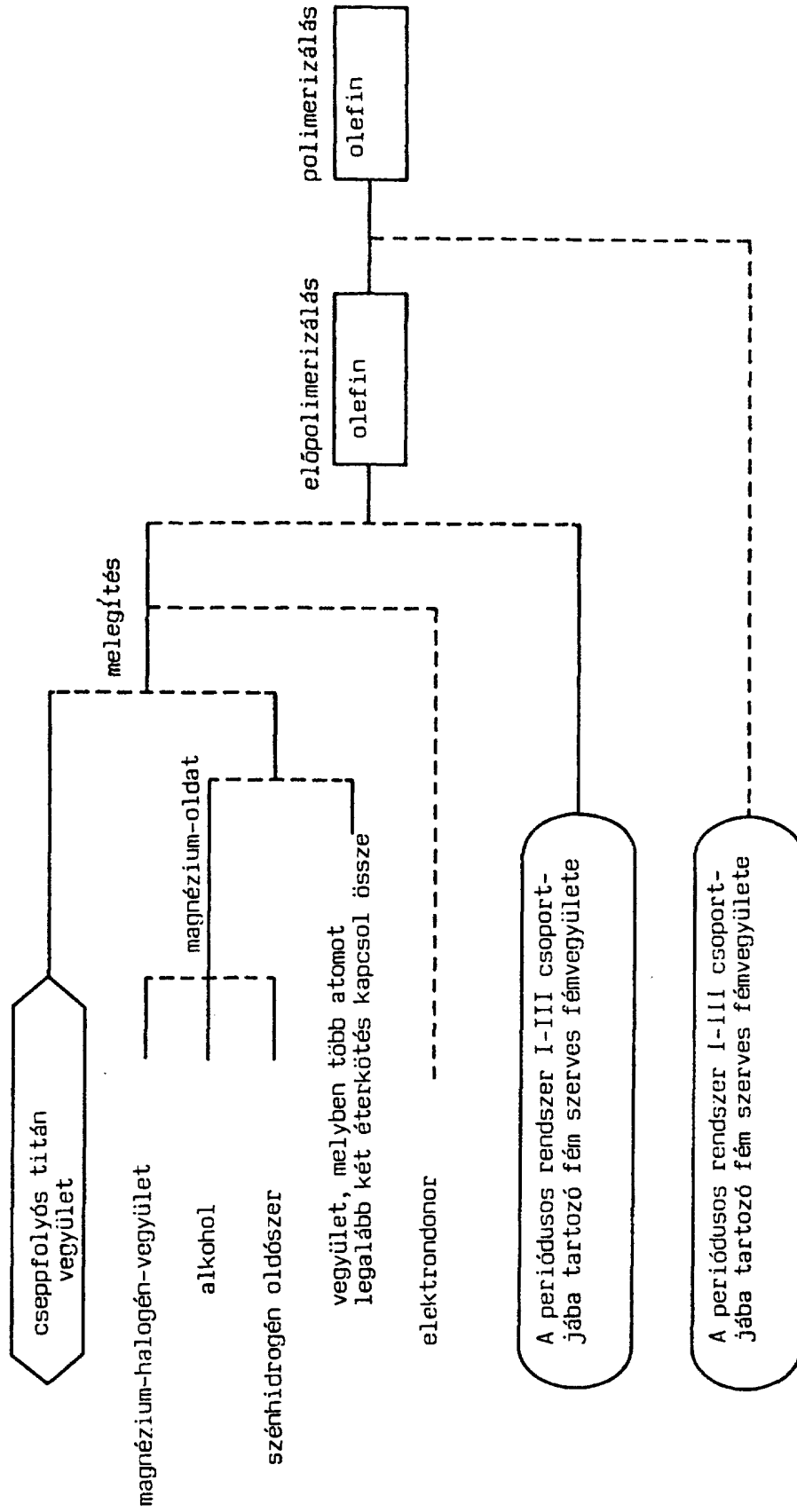
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elektrondonor vegyületként

- egy (d) vegyületet, melyben több atomot összekapcsoló, legalább két éterkötés van, ahol a több

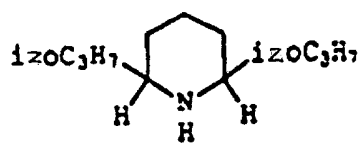
- atom a szén-, szilícium- és foszforatomok közül legalább az egyiket tartalmazza; vagy
- egy alkoholt, észtert, fémsavésztert vagy a (d) vegyülettől különböző étert; vagy
 - egy fenolt, ketont, aldehidet, karbonsavat, szerves savhalogenidet, savamidot, savanhidridet, alkoxiszilánt, ammóniát, amint, nitrilt, piridinszármazékot vagy izocianátot
- alkalmazunk.
9. Az 5–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkoholként 2-etil-hexanolt alkalmazunk. 10
10. Olefinpolimerizációs katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy
- [I] az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti (A) szilárd titánkatalizátor-komponenst; 15
 - [II] (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponenst; és adott esetben
 - [III] (C) elektrondonor vegyületet 20
- tartalmaz.
11. Olefinpolimerizációs katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy
- [I] egy előpolimerizált katalizátorkomponenst, mely úgy van előállítva, hogy olefint előpolimerizáltatunk egy 1–4. igénypontok bármelyike szerinti (A) szilárd titánkatalizátor-komponens és egy (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponens jelenlétében és adott esetben 25
 - [II] egy (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponenst és/vagy
 - [III] egy (C) elektrondonor vegyületet 30
- tartalmaz.
12. A 10. vagy 11. igénypontok szerinti olefinpolimerizációs katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy
- (B) szerves alumíniumvegyület katalizátorkomponensként $R_n^aAlX_{3-n}$ és/vagy $R_n^aAlY_{3-n}$ általános képletű vegyületek közül megválasztott vegyületet, ahol R^a jelentése 1–12 szénatomos szénhidrogéncsoport, X jelentése halogén- vagy hidrogénatom, Y jelentése $-OR^b$, $-OSiR^c$, $-OAlR^d$, $-NR^e$, $-SiR^f$ vagy $-N(R^g)AlR^h$, ahol R^b , R^c , R^d és R^h jelentése metil-, etil-, izopropil-, izobutil-, ciklohexil- vagy fenilcsoport, R^e jelentése hidrogénatom, metil-, etil-, izopropil-, fenil- vagy trimetil-szilil-csoport és R^f és R^g jelentése metil- vagy etilcsoport, n értéke 1–3;
 - (C) elektrondonorként egy alifás alkoholt, aliciklusos alkoholt, aromás alkoholt, alkoxilezett alifás alkoholt, 2–18 szénatomos szerves savésztert vagy titán-, vanádium-, nióbium- vagy cirkóniumsav-észtert, 2–20 szénatomos étert, $R_n^a-Si-(OR^b)_{4-n}$ általános képletű szilíciumvegyületet, mely általános képletben n értéke 1, 2 vagy 3; ha n értéke 1, R^a jelentése szekunder vagy terciér szénhidrogéncsoport; ha n értéke 2 vagy 3, az R^a csoportok legalább egyike szekunder vagy terciér szénhidrogéncsoport, és az R^a csoportok azonosak vagy egymástól különbözőek lehetnek; R^b jelentése 1–4 szénatomos szénhidrogéncsoport; és ha 4–n értéke 2 vagy 3, az R^b csoportok egymással azonosak vagy egymástól különbözőek,
- tartalmaz.
13. Eljárás olefinek polimerizálására, *azzal jellemezve*, hogy egy olefint egy, a 10–12. igénypontok bármelyike szerinti olefinpolimerizációs katalizátor jelenlétében polimerizálunk.



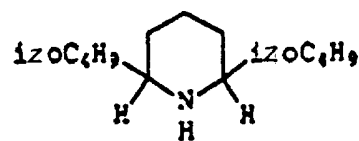
1. ábra



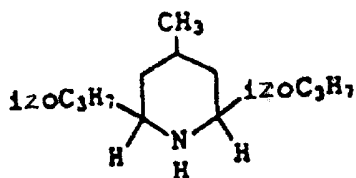
2. ábra



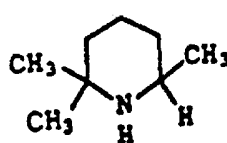
(a)



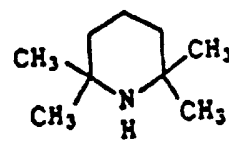
(b)



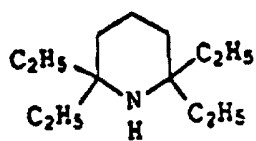
(c)



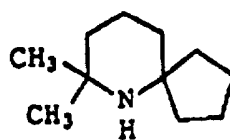
(d)



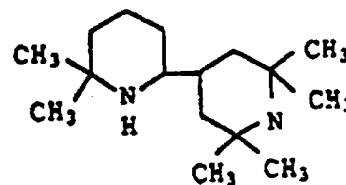
(e)



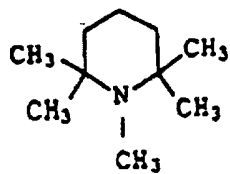
(f)



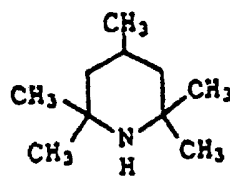
(g)



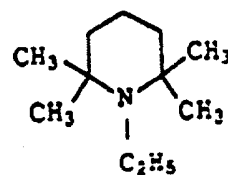
(h)



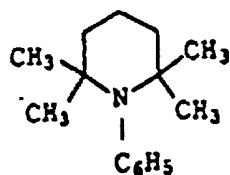
(i)



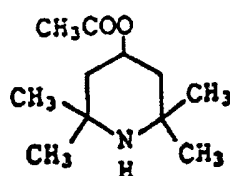
(j)



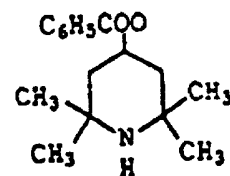
(k)



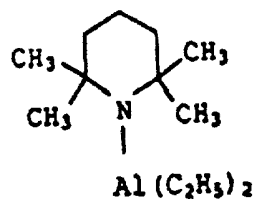
(l)



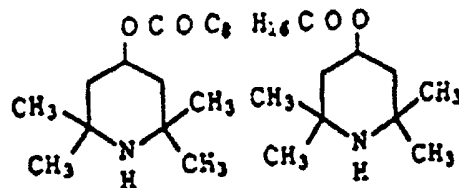
(m)



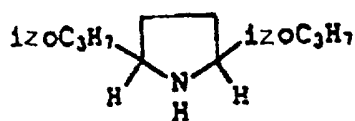
(n)



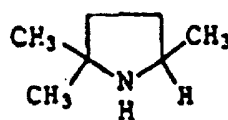
(o)



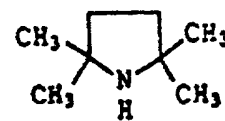
(p)



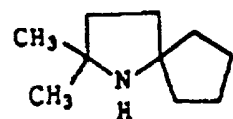
(q)



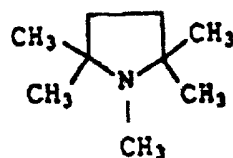
(r)



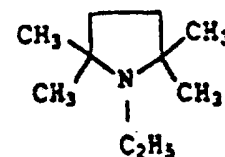
(s)



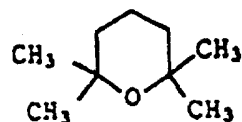
(t)



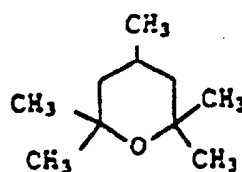
(u)



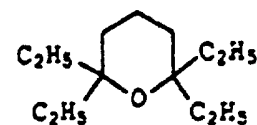
(v)



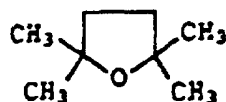
(z)



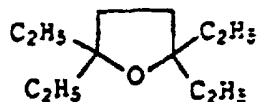
(x)



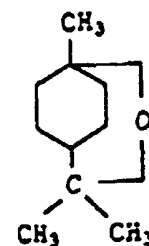
(y)



(aa)



(ab)



(ac)