



Eljárás aktív metallocén/alumoxán katalizátor in situ
előállítására polimerizációs eljárás során
EXXON CHEMICAL PATENTS, INC., Linden, NJ,

Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1988. 09. 09.

Elsőbbsége: 1987. 09. 14. (096,088)

Amerikai Egyesült Államok

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US88/03113

Nemzetközi közzététel száma: WO 89/02448

K I V O N A T

Aktív metallocén-alumoxán katalizátort polimerizációs eljárás alatt in situ állítanak elő. A metallocén/alumínium-alkil katalizátor komplex olefinek polimerizálása során aktiválódik a reaktorba betáplált nedves monomer hatására. A monomerben lévő 100 - 10 000 ppm mennyiségű víz az alumínium-alkillal reagálva alumoxánt képez, ezáltal a metallocén-alumoxán katalizátor komplex aktiválódik, és az olefin monomer polimerizálódását iniciálja. Az eljárás szakaszos és folyamatos olefin-polimerizáció során gáz- vagy oldat fázisban is használható. A katalizátor komplex előállítható homogén vagy hordozóra felvitt formában is.

5504-88



Képviselő:

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

22296

DANUBIA SZABADALMI IRODA

51306--

N&D5

CORF 10/00

CORF 4/62

A

Eljárás aktív metallocén/alumoxán katalizátor in situ elő-
állítására polimerizációs eljárás során

EXXON CHEMICAL PATENTS, INC., Linden, NJ,

Amerikai Egyesült Államok

Feltaláló:

CHANG, Main, Houston, Texas, Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1988. 09. 09.

Elsőbbsége: 1987. 09. 14. (096,088)

Amerikai Egyesült Államok

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US88/03113

Nemzetközi közzététel száma: WO 89/02448



A találmány tárgya eljárás olefinek polimerizálására, oly módon, hogy egy katalizátor-prekurzor kompozíciót a betáplált monomerben lévő vízgőz hatásával teszünk biztonságosan katalitikusan aktív anyaggá. A találmány tárgyát képezi különösen etilén polimerizálása, α -olefin komonomerek jelenlétében vagy távollétében, amely eljárás során a katalitikusan aktív kompozíció metallocént és egy alumoxánt tartalmaz, amely alumoxán komponens *in situ* képzünk alumínium-alkilnak a polimerizációs-reaktortérbe : betáplált monomerben lévő vízgőzzel való reakciója révén.

Olefinek polimerizálására metallocént és alumínium-alkil-komponens tartalmazó katalizátorokat először 1956-ban javasoltak. A 220 436. számú ausztrál szabadalmi leírásban polimerizációs katalizátorként való alkalmazásra bisz(ciklopentadienil)-titán-, -cirkónium- vagy -vanádium-sók különféle halogénezett vagy nem halogénezett alumínium-alkil vegyületekkel való reakciótermékét javasolják. Bár ezek a komplexek alkalmasak arra, hogy etilén polimerizálását katalizálják, az ilyen katalitikus komplexek, különösen azok, amelyeket alumínium-trialkil alkalmazásával nyertek, nem bírnak elegendő katalitikus aktivitással ahhoz, hogy polietilén vagy etilén kopolimerek ipari léptékű előállítására használhatók legyenek.

A 3 051 690.számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olefinek polimerizálására olyan katalitikus eljárást írnak le, amellyel a nagy molekulatömegű poliölefinek meghatározott mennyiségű hidrogénnek a polimerizációs rendszerbe való adagolása révén szabályozott



molekulatömegű formában állíthatók elő. Az ilyen polimerizációs eljárásban alkalmazott katalizátorok egy, a periódusos rendszer IVB, VB, VIB és VIII csoportjába tartozó fémet tartalmazó vegyület és egy alkálifémet, alkáliföldfémet, cinket, földfémet vagy ritka földfémet tartalmazó fémorganikus vegyület reakciójának termékei. A szabadalomban az a kitanítás szerepel, hogy a polimerizációs eljárás során nagyobb mennyiségű hidrogént alkalmazva a kapott polimer molekulatömege csökken.

A metallocén és alumínium-alkil katalizátorok több aktív formáját ismerték fel, de arra, hogy a kapott polimer molekulatömegét szabályozzák, a legalkalmasabb módszer hidrogénnek vagy más molekulatömeg módosítónak a polimerizáció során való adagolása volt. Felismerték, hogy bizonyos metallocének, például a bisz(ciklopentadienil)-titán- vagy -cirkónium-dialkilek alumínium-alkil/víz kokatalizátorral kombinálva etilén polimerizálására alkalmas katalizátor-rendszert képeznek. Ilyen katalizátorokat ismertetnek a 2 608 863. számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban, amely szerint etilén polimerizálásának katalizátoraként bisz(ciklopentadienil)-titán-dialkilt, alumínium-trialkilt és vizet tartalmazó katalizátort alkalmaznak. A 2 608 933. számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban olyan etilén polimerizálására alkalmazható katalizátort ismertetnek, amely egy ciklopentadienil-cirkónium-sóból, egy alumínium-trialkil-kokatalizátorból és vízből áll. A 0 035 242. számú



európai szabadalmi bejelentésben etilén és ataktikus propilén polimerek előállítására olyan eljárást ismertetnek, amelynek során halogénmentes ciklopentadienil-átmenetifém-sót és egy alumoxánt alkalmaznak. Az ilyen katalizátorok elegendő aktivitásúak ahhoz, hogy ipari célra használhatók legyenek, és lehetőségessé teszik a molekulatömeg szabályozását más módon is, mint hidrogén adagolással, például a reakció hőmérsékletének szabályozásával, vagy magának az alumoxánnak a mennyiségét szabályozva, vagy alumínium-alkilból vízzel való előállítását szabályozva.

Az ilyen katalizátor-rendszer előnyeinek kihasználására a kívánt alumoxán kokatalizátor komponenst kell alkalmazni, vagy in situ előállítani. Az alumoxánok alumínium-alkilnak vízzel való reagáltatásával állíthatók elő. Az alumínium-alkilnak vízzel végbemenő reakciója igen gyors, erősen exoterm. A reakció szélsőségesen heves lezajlása miatt az alumoxán kokatalizátor komponenst eddig két általánosan ismert módszer egyikével állították elő. Az alumoxánok előállíthatók igen finom eloszlású víz, például nedvességet tartalmazó oldószer benzolban, vagy más alifás szénhidrogénben oldott alumínium-alkilhoz való adagolásával. Az alumoxánnak ezzel az eljárással való előállításához robbanásbiztos berendezés szükséges, és a reakció körülményeit igen pontosan kell szabályozni ahhoz, hogy a tűz vagy robbanás veszélyét csökkentjük. Ezért az alumoxán előállítására előnyösnek tartották azt az eljárást, amelynek során alumínium-alkilt reagáltatnak kristályvizet tar-



talmazó sóval, például kristályvizet tartalmazó réz-szulfát-tal. Ebben az eljárásban finoman elosztatott réz-szulfát-pentahidrát és toluol elegyét inertgáz atmoszféra alá helyezik, majd az elegyhez keverés közben lassan hozzáadják az alumínium-alkilt, majd a reakcióelegy hőmérsékletét 24 - 48 órán át szobahőmérsékleten tartják, mialatt lassú hidrolízis következik be, amelynek révén alumoxán keletkezik. Bár az alumoxánnak kristályvizet tartalmazó só alkalmazásával való előállítás lényegesen kisebb robbanás- és tűzveszélyt rejt, mint a nedves oldószerrel végzett eljárás, az alumoxán előállítása kristályvizet tartalmazó sóval külön eljárásban hajtható csak végre, lassú, tárolási gondokat okozó veszélyes hulladékok képződésével jár, és nem alkalmazható az aktív katalizátor-komplexnek in situ a polimerizációs reaktorban való előállítására, mivel a kristályvizet tartalmazó só reagens beépülne, és az előállított polimert szennyezné.

A metallocén/alumoxán katalizátor komplex in situ előállítása abban az esetben lehet a polimerizációs eljárás része, ha a kristályvizet tartalmazó anyag kémiai összetételénél fogva töltőanyagként alkalmas egy töltőanyagot tartalmazó poliolefin kompozícióban. Így a 4 431 788. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan eljárást ismertetnek keményítővel töltött poliolefin kompozíció előállítására, amelyben alumínium-trialkilt először 7 tömeg% alatti nedvességtartalmú keményítővel reagáltatnak, majd ciklopentadienil-króm-,

-titán-, -vanádium- vagy -cirkónium-alkillal reagáltatva egy metallocén típusú katalizátor-komplexet hoznak létre a keményítő felületén. Ha azután a keményítő részecskéken olefint polimerizálnak, egy poliolefinnel bevont keményítő-részecskékből álló, szabadon folyó kompozíciót nyernek.

A 3 240 382. számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban ugyancsak töltött poliolefin kompozíció előállítására szolgáló eljárást ismertetnek, amelyben a töltőanyag nedvességtartalmát használják fel arra, hogy azon aktív metallocén-típusú katalizátor-komplexet állítsanak elő. A polimert a töltőanyag felületén képezik, a polimer a töltőanyag részecskéin egyenletes bevonatot képez.

Kívánatosná vált egy olyan gazdaságos eljárás megvalósítása az aktív metallocén/alumoxán katalizátor előállítására, amelyben a metallocén és alumínium-alkil katalizátor prekursor kompozícióból a polimerizációs reaktorban in situ állítható elő a katalizátor biztonságos eljárással, az ilyen katalizátorok előállítására eddig ismert eljárások veszélyei és korlátai nélkül.

A találmány szerint etilén és propilén polimereket, valamint etilénnek α -olefinekkel alkotott kopolimerjeit állítjuk elő aktív metallocén/alumoxán polimerizációs katalizátor jelenlétében végzett polimerizációs eljárással, amelynél a katalizátort egy metallocént és alumínium-alkilt tartalmazó prekursor kompozícióból a polimerizációs reaktorban in situ biztonságosan állítjuk elő, úgy hogy a reaktorba vizet tartalmazó monomer gázáramot vezetünk be.



A találmány szerinti eljárással az aktív katalizátor-komplext előállíthatjuk homogén katalizátorként oldatban való polimerizációs folyamatban való felhasználásra, vagy heterogén katalizátorként, katalizátor hordozón szuszpenzió- vagy gázfázisú polimerizáció végrehajtására. Homogén katalizátor készítésekor úgy járunk el, hogy a polimerizációs reaktorban lévő polimerizációs oldószerbe megfelelő mennyiségű alumínium-alkil és metallocént viszünk be ahhoz, hogy az alumínium-alkil vízzel való érintkezésekor a kívánt összetételű metallocén/alumoxán katalizátor képződjön, ezután a polimerizációs reaktorba 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmazó monomert vezetünk be, amellyel a katalizátort megfelelően aktiváljuk. Folyamatos polimerizációs eljárásban a vizet folyamatosan vezetjük be a betáplált monomerrel együtt, és a katalizátor-aktivitás kívánt mértékét a víz mennyiségével szabályozzuk. Szakaszos eljárásnál a vizet a monomerrel együtt addig vezetjük be, amíg a katalizátor el nem éri a kívánt aktivitást, általában a maximális aktivitást, ezután a víz bevezetését megszüntetjük, és csak száraz monomert táplálunk be a reaktorba. Ahhoz, hogy a megfelelő katalizátor-aktivitást elérjük, a katalizátor-komplexben lévő alumínium-alkil mólarányát a monomerben lévő vízhez viszonyítva általában 1 - 2, előnyösen 1,2 - 1,4, még előnyösebben 1,3 értékre állítjuk be.

Heterogén katalizátor készítésénél először a szükséges alumínium-alkil és metallocén mennyiséget ol-



datból nagy felületű katalizátor-hordozóanyagra, például szilikagélre visszük rá, majd a hordozós katalizátor-prekursor kompozícióra 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm mennyiségű vizet tartalmazó monomer gázáramot vezetve az alumínium-alkil alumoxánná alakításával alakítjuk ki az aktív katalizátor komplexet. Ha a heterogén katalizátort szuszpenzióban való polimerizálásra alkalmazzuk, a katalizátor-kompozíció két összetevőjének a hordozóanyagra való felviteléhez a szuszpenzióban való polimerizálásra alkalmas oldószert alkalmazunk. Ebben az esetben az oldószert nem szükséges eltávolítani, a szuszpenzióban való polimerizálást úgy hajthatjuk végre, hogy a reaktorba bevezetjük a fenti mennyiségű vizet tartalmazó monomer gázáramot. Ha a heterogén katalizátort gázfázisú polimerizálásnál kívánjuk használni, a katalizátor komponensek felviteléhez alkalmazott oldószert elpárologtatjuk, és az adszorbeált katalizátor-prekursor kompozíciót tartalmazó hordozóanyagot szabadon folyó porrá szárítjuk, amelyet ezt követően a szokásos gázfázisú polimerizációs technika szerint alkalmazunk a katalizátor prekursor kompozíciót aktív katalizátor komplexszé alakító mennyiségű vizet tartalmazó monomer gázáram alkalmazásával.

A találmány tárgya eljárás katalizátor-rendszer előállítására, és katalitikus eljárás olefinek polimerizálására, különösen etilénnek nagy molekulatömegű polietilénekké, például lineáris, alacsony sűrűségű polietilénné (az angol elnevezés alapján rövidítése LLDPE) és nagy sűrű-



ségű polietilénné (HDPE) való polimerizálására. A polimerek különféle tárgyaknak sajtolással, fröccsöntéssel, hőformálással, rotációs mintázással és hasonló eljárásokkal való kialakítására alkalmasak. A találmány szerinti eljárással kialakított polimerek elsősorban etilén homopolimerek és etilénnek magasabb szénatomszámú, 3 - 10 szénatomos, előnyösen 4 - 8 szénatomos alfa-olefinekkel alkotott kopolimerjei. A magasabb szénatomszámú alfa-olefinekként például butén-1-t, hexén-1-t vagy oktén-1-t alkalmazunk.

A találmány szerint etilént önmagában vagy 3 vagy több szénatomos alfa-olefinekkel együtt polimerizálunk legalább egy metallocént és egy alumoxánt tartalmazó katalizátor-rendszer jelenlétében.

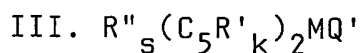
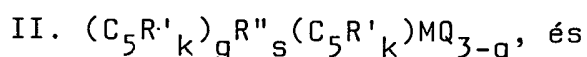
A találmány szerint olefin kopolimerek is előállíthatók, különösen etilén- és magasabb szénatomszámú, 3 - 18 szénatomos alfa-olefinek kopolimerjei.

A találmány szerint előállított aktív katalizátor-komplex egy metallocént és egy alumoxánt tartalmaz. Az alumoxánok az $(R-Al-O)_y$ általános képlettel jellemezhető, feltételezetten gyűrűs, és az $R(R-Al-O)_yAlR_2$ általános képlettel jellemezhető lineáris polimer alumíniumvegyületek. Az általános képletekben

R jelentése 1 - 5 szénatomos alkilcsoport, például metil-, etil-, propil-, butil- vagy pentilcsoport,

és

y 2 és 30 közötti egész szám.



általános képletű vegyületek, ahol $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ jelentése adott esetben helyettesített ciklopentadienil gyűrű, az R' helyettesítők azonosak vagy különbözők, jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 20 szénatomos szénhidrogéncsoport, például alkil-, alkenil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport; szilíciumot tartalmazó szénhidrogéncsoport vagy olyan szénhidrogéncsoport, ahol két szénatom összekapcsolódása révén 4 - 6 szénatomot tartalmazó gyűrű képződik: R'' jelentése 1 - 4 szénatomos alkiléncsoport, dialkil-germánium vagy -szilícium vagy két $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ gyűrűt összekapcsoló foszfin- vagy amincsoport; Q helyettesítők azonosak vagy különbözők, jelentésük 1 - 20 szénatomos szénhidrogéncsoport, például aril-, alkil-, alkenil-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoport; 1 - 20 szénatomos szénhidrogén-oxi-csoport, vagy halogénatom; Q' jelentése 1 - 20 szénatomos alkilidén-csoport, s értéke 0 vagy 1; g értéke 0, 1 vagy 2; ha g értéke 0, s értéke 0; ha s értéke 1, k értéke 4, és ha s értéke 0, k értéke 5, M jelentése az előzőekben megadott.

A szénhidrogén-csoportok példájaként említjük a metil-, etil-, propil-, butil-, amid-, izoamid-, hexil-, izobutil-, heptil-, oktil-, nonil-, decil-, cetil-, 2-etil-hexil- és a fenilcsoportot. Az alkiléncsoportok példájaként említjük a metilén-, etilén- és propiléncsoportot.



A halogénatomok lehetnek például klór-, bróm- vagy jódatom, ezek közül előnyös a klóratom. Az alkilidéncsoportok példaként említjük a metilidén-, etilidén- és propilidén-csoportot.

A metallocének közül a legelőnyösebbek a cirkonocének és titanocének. A találmány szerinti eljárásban használható metallocénekre nem korlátozó példaként említjük a következőket: monociklopentadienil-titanocének, például ciklopentadienil-titán-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-titán-triklorid, bisz(ciklopentadienil)-titán-difenil; a $Cp_2-Ti=CH_2 \cdot Al(CH_3)_2Cl$ képletű karbének és származékaik, például a $Cp_2Ti=CH_2 \cdot Al(CH_3)_3$, $(Cp_2TiCH_2)_2$, $Cp_2TiCH_2CH(CH_3)CH_2$, $Cp_2Ti=CHCH_2CH_2$, $Cp_2Ti=CH_2 \cdot AlR''_2Cl$ képletű vegyületek, ahol Cp jelentése adott esetben helyettesített ciklopentadienilgyűrű, R'' jelentése 1 - 18 szénatomos alkil-, aril- vagy alkil-aril-csoport; a helyettesített bisz(Cp)Ti(IV) vegyületek, például a bisz(indenil)Ti-difenil vagy -diklorid, a bisz(metil-ciklopentadienil)Ti-difenil vagy -dihalogenidek és más dihalogenid komplexek; a dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadienil-titán vegyületek, például a bisz(1,2-dimetil-ciklopentadienil)Ti-difenil vagy -diklorid, a bisz(1,2-diethyl-ciklopentadienil)Ti-difenil vagy -diklorid és más dihalogenid komplexek; a szilíciummal, foszfinnal, aminnal vagy szénnel áthidalt ciklopentadién komplexek, például a dimetil-szilil-diciklopentadienil-titán-difenil vagy -diklorid, a metilén-diciklopentadienil-titán-difenil vagy -diklorid vagy más dihalogenid komplexek.



A találmány szerinti eljárásban alkalmazható cirkonocének nem korlátozott példáiként hozzuk fel a következőket: ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-difenil, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid, alkilcsoporttal helyettesített ciklopentadiének, például bisz(etil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(béta-fenil-propil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil és a fenti vegyületek dihalogenid komplexei; dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadiének, például bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(1,2-dimetil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(1,3-dietil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil és a fenti vegyületek dihalogenid komplexei; szilíciummal, foszforral vagy szénnel áthidalt ciklopentadién-komplexek, például dimetil-szilil-ciklopentadienil-cirkónium-dimetil vagy -dihalogenid, metil-foszfin-ciklopentadienil-cirkónium-dimetil vagy -dihalogenid és metilén-diciklopentadienil-cirkónium-dimetil vagy -dihalogenid, a $Cp_2ZR=CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$ képletű karbének és származékaik, például a $Cp_2Zr\overline{CH_2CH(CH_3)CH_2}$.

Az egyéb metallocénekre példaként hozzuk fel a bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dikloridot, a bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dimetilt és a bisz(ciklopentadienil)-vanádium-dikloridot.



Az ismert eljárások szerint eddig az aktív katalizátor komplex alumoxán komponensét külön állították elő, majd ezt a metallocénhez adva alakították ki az aktív katalizátorkomplexet. Egy ilyen korábban alkalmazott eljárás szerint az alumínium-trialkil megfelelő szerves oldószerben, például benzolban vagy alifás szénhidrogénben készült oldatát nedves oldószer formájában jelenlévő vízzel érintkezésbe hozva állították elő az alumoxánt. Amint azt az előzőekben ismertettük, ez az eljárás tűz- és robbanásveszéllyel jár, így az eljárás végrehajtásához robbanásbiztos berendezés és gondosan szabályozott reakciókörülmények szükségesek. Egy másik, az alumoxánnak önmagában való előállítására korábban alkalmazott eljárás szerint az alumínium-alkilt kristályvizet tartalmazó sóval, például kristályvizet tartalmazó réz-szulfáttal hozzák érintkezésbe. Az eljárás szerint az alumínium-alkil híg oldatát, például toluolos oldatát réz-szulfát-pentahidráttal hozzák érintkezésbe. Az alumínium-alkilnak lassú, szabályozott hidrolízis során alumoxánná való alakulása lényegében nem jár az előző eljárásnál említett tűz és robbanásveszéllyel, de az a hátránya, hogy olyan veszélyes melléktermékek keletkeznek a reakció során, amelyeket az aktív katalizátorkomplex előállításához való felhasználás előtt el kell távolítani az alumoxánból. Az eddig alkalmazott eljárások költségesek, időigényesek, potenciálisan veszélyesek voltak, és nem voltak megfelelőek az aktív katalizátornak metallocénből és alumínium-alkilból in situ a polimerizációs reaktorban való előállításához.



A találmány szerint az aktív katalizátor komplexet a polimerizációs reaktorban in situ állítjuk elő metallocént és alumínium-alkilt tartalmazó katalizátor prekursor kompozíciókból. Alumínium-alkilként előnyösen alumínium-trialkilt, például trimetil-alumíniumot vagy trietil-alumíniumot alkalmazunk. A találmány szerint a metallocén/alumoxán katalizátor prekursor komponenseit, nevezetesen a metallocént és az alumínium-alkilt a polimerizációs reaktorba visszük be, és az aktív katalizátor-komplexet in situ állítjuk elő az alumínium-alkil-komponensnek vízzel való reakciója révén, amely vizet a polimerizációs reaktorba betáplált monomer tartalmaz. A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi az aktív katalizátor komplex részét képező alumoxán előállítási sebességének pontos szabályozását, ezáltal kiküszöbölődik a robbanás- és tűzveszély, amely az alumínium-alkilnak nedves oldószerben jelenlévő vízzel való reakciójakor jelentkezik. Továbbá, a találmány szerinti eljárás alkalmazásával elkerülhetjük az olyan veszélyes melléktermékek képződését, amelyeket a katalizátor komplexből a polimer szennyeződésének megelőzésére el kell távolítani, a fenti veszélyes melléktermékek eltávolítása az alumoxánnak alumínium-alkilből kristályvizet tartalmazó só, például kalcium-szulfát-pentahidrát alkalmazásával való előállítási eljárásának része. A találmány szerinti eljárással a polimerizációs reakcióhoz szükséges aktív katalizátor komplex jóval gazdaságosabban állítható elő, mint az ismert eljárásokkal, mivel alkalmazásával



elkerülhető az alumoxán külön beszerzése vagy külön előállítás, illetve az alumoxánnak a polimerizációs reaktortól magától függetlenül külön berendezésben való előállítása.

A találmány szerinti "nedves monomer" eljárással - azaz vizet tartalmazó monomer alkalmazásával - az aktív katalizátor komplex előállítható folyadék fázisú polimerizációs eljárásban alkalmazható homogén katalizátor formájában, vagy szuszpenzió- vagy gázfázisú polimerizáció céljára alkalmas heterogén, hordozós katalizátor formájában. A katalizátor aktivitása mindegyik esetben a katalizátor-komplex alumínium-alkil-komponense és a betáplált nedves monomer víztartalma reakciójaként fellépő alumoxán oligomerizáció mértékével szabályozható. A megfelelő mértékű alumoxán oligomerizáció, és ennek folytán a megfelelő katalizátor aktivitás a katalizátor-komplex alumínium-alkil komponense és a betáplált monomer víztartalma közötti mintegy 1 - 2 mólaránynál érhető el. Jobb aktivitású katalizátor nyerhető az alumínium-alkil:víz 1,2 - 1,4 mólaránya esetén, az optimális katalizátor aktivitást 1,3 mólaránynál érjük el.

A homogén katalizátort úgy állítjuk elő, hogy a polimerizációs reaktorban lévő polimerizációs oldószerhez alumínium-alkilt és metallocént adunk megfelelő arányban ahhoz, hogy az alumínium-alkilnak vízzel való érintkezésekor metallocénből és alumoxánból álló aktív katalizátor komplex képződjön, és a katalizátor prekursor kompo-



ziciót a reaktorba bevezetett 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmazó monomer áram betáplálásával aktiváljuk; az alumínium-alkilnak a monomer árammal bevezetett vízhez való mólaránya 1 és 2 közötti, előnyösen 1,2 - 1,4, még előnyösebben 1,3, ezzel az aránnyal biztosítjuk az alumoxán kívánt mértékű oligomerizálását. A katalizátor-rendszer előállításához inert szénhidrogéneket alkalmazunk oldószerként, különösen olyan szénhidrogéneket, amelyek a katalizátor-rendszer szempontjából inertek. Ilyen oldószernek jól ismertek, közéjük tartoznak például az izobután, a bután, a pentán, a hexán, a heptán, az oktán, a ciklohexán, a metil-ciklohexán, a toluol és a xilol.

A katalizátor komplex hordozós, heterogén formáját úgy állítjuk elő, hogy a reaktorban lévő oldószerhez nagy felületű katalizátor-hordozó anyagot, alumínium-alkilt és metallocént adunk olyan arányban, hogy az alumínium-alkilt víz hatásának kitéve aktív metallocén/alumoxán katalizátor komplexet nyerjünk. A metallocén és az alumínium-alkil az oldatból való adszorpció vagy az oldószernek a katalizátor-hordozó anyag, metallocén és alumínium-alkil elegyről való lepárlása révén együtt rakódik rá a hordozóanyagra. Ezt követően a hordozós katalizátor-prekursor kompozíciót aktiváljuk, és szuszpenziós polimerizációs eljárásban használjuk fel azáltal, hogy a reaktorba 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmazó monomert vezetünk be, a kívánt mértékű polime-



rizáció eléréséig. Más megoldás szerint az oldószert a reaktorból lepároljuk, és a hordozós katalizátor-prekurzor készítményt szabadon folyó porrá szárítjuk, majd ezt a port gázfázisú polimerizációs eljárásban használjuk fel oly módon, hogy a gázfázisú reaktorba 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmazó monomert táplálunk be. Kívánt esetben a megszáritott hordozós katalizátor-prekurzor készítmény ismét bevihető polimerizációs oldószerbe, és felhasználható szuszpenzió-fázisú polimerizációs eljárásban a reaktorba betáplált 100 - 10 000 ppm, előnyösen 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmazó monomerrel aktiválva. A bevitt víz teljes mennyiségének elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy az alumínium-alkilnak a vízhez viszonyított mólaránya 1 és 2 közötti, előnyösen 1,2 - 1,4, még előnyösebben 1,3 legyen, ezáltal érhető el az alumoxán oligomerizáció kívánt mértéke.

Mint hogy a metallocén/alumoxán katalizátorok legnagyobb jelentőséggel a polietilén, polipropilén és etilénnek alfa-olefin komonomerekkel alkotott polimerjei előállításában bírnak, a "nedves monomerként" betáplált monomer előnyösen etilén vagy propilén, legelőnyösebben etilén. A betáplált monomer áramba a szükséges mennyiségű vizet célszerűen úgy juttatjuk, hogy a monomer áramot a reaktorba való bevezetést megelőzően nedves szilícium-dioxid ágyon vezetjük át. A betáplált monomer áram víztartalmát célszerűen úgy ellenőrizzük és szabályozzuk, hogy a szilícium-dioxid ágy nedvességtartalmát megszabó vízbeadago-



lást szabályozzuk, és kívánt esetben a reaktorba bevezetendő nedves monomerhez szabályozott mennyiségű száraz monomer áramot vezetünk hozzá.

A metallocén és az alumínium-alkil katalizátor prekursor típusának és egymáshoz viszonyított arányának megfelelő megválasztásával a találmány szerinti eljárással bármely adott alkalmazás szempontjából megfelelően aktív katalizátor-komplex állítható elő. Például, az alu-moxánnak a katalizátor-rendszerben való nagyobb koncentrációja révén általában magasabb molekulatömegű polimer termék állítható elő. Ezért, ha nagy molekulatömegű polimert kívánunk előállítani, a metallocénhez viszonyítva magasabb alumínium-alkil koncentrációt alkalmazunk, mint ha alacsonyabb molekulatömegű terméket kívánnánk előállítani. Az alumínium-alkilban lévő alumíniumnak a metallocénben lévő össz-fémhez viszonyított aránya 0,5:1 és 10 000:1 közötti, előnyösen mintegy 5:1 és 1000:1 közötti, még előnyösebben 5:1 és 100:1 közötti.

Amint az a 728 111. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben szerepel, a polimer termék molekulatömege a ciklopentadienil gyűrű helyettesítőinek és a metallocén ligandumok alkalmazásának szakértő megválasztásával szabályozható. Továbbá, a metallocén megfelelő megválasztásával a komonomer tartalom szabályozható. Ennek következtében a katalizátor komponenseinek megfelelő megválasztásával a kívánt molekulatömegű és sűrűségű polimer állítható elő. Továbbá, a polimerizáció reakciókörül-



ményei is tág körben változtathatók, miáltal különféle sajátos tulajdonsággal bíró polimerek állíthatók elő.

A következő példákban szereplő olvadási index (MI) és olvadási index arány (MIR) értékeket az ASTM D1238 módszer szerint határoztuk meg.

1-4. Példa

Ferde lapátkeverővel, a hőmérséklet szabályozására alkalmas külső vízköpennyel, beadagolásra és ürítésre alkalmas nyílásokkal és etilénnek és nitrogénnek szabályozott beadagolására alkalmas berendezéssel felszerelt 2,2 literes autoklávot nitrogénárammal kiszárítunk és oxigénmentesítünk. Közvetlenül az autoklávba beviszünk 800 ml szárított és oxigénmentesített hexánt és 50 ml hexén-1-t. Az autoklávba szeptumon át fecskendővel 10 ml 1,62 mól/liter-es heptános trimetil-alumínium-oldatot injektálunk. Ezután ugyancsak fecskendővel 3,0 ml toluolban oldott 3,0 mg bisz-(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot injektálunk az autoklávba. Az elegyet keverjük és a kívánt hőmérsékletre melegítjük. Az etilénáramot az autoklávba egy vízzel telített szilícium-dioxid-gél granulátummal (Shell Silica Spheres S 980A, Shell Oil Company) töltött 0,95 cm átmérőjű, 15,24 cm hosszú csövön át vezetjük be. A szilícium-dioxid-gél ágyról távozó gázáramot hidrométeren vezetjük át, hogy az autoklávba betáplálendő etiléngáz víztartalmát meghatározzuk. Az autoklávot a nedves etilénnel a kívánt nyomás eléréséig töltjük fel, és a továbbiakban a

nedves etilént az autoklávba olyan sebességgel tápláljuk be, hogy az autoklávban a nyomást az adott értéken tartjuk. A polimerizáció előrehaladtával, mivel a nedves etilén nyomását az autoklávban állandó értéken tartjuk, az etilén-fogyasztás az idővel nő. Az etilén-fogyasztás profilja jelzi a katalizátor aktiválódásának sebességét a betáplált etiléngázban lévő víz hatására.

Az előzőekben ismertetett eljárást különböző reakciómérsékleteken, különböző parciális etilén nyomások mellett és különböző reakcióidőkön át végezzük, eredményeinket a I. táblázatban ismertetjük. Az autoklávba betáplált etilénáram víztartalma hidrométeres meghatározás szerint minden esetben 7000 ppm volt.



I. Táblázat

A példa száma	R e a k c i ó		Hozam (g)	Olvadási index (dg/perc)	Olvadási index arány
	Idő (perc)	Hőmérséklet (°C)			
1.	70	60	74	0,8	31,5
2.	70	85	34	83,4	-
3.	26	60	109	0,2	31,5
4.	33	85	129	1,4	23,4



5-8. Példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az etilénáramot az autoklávba való betáplálást megelőzően vízzel telített molekulaszita oszlopon (Type 4A, Union Carbide Corp., Linde Division) vezetjük át, és a reaktorba 400 ml hexán oldószert és 50 ml butén-1 komonomert adunk.

A fenti eljárást különböző reakcióidők mellett, különböző reakcióhőmérsékleteken és különböző etilén parciális nyomás értékek mellett végezzük, eredményeinket a II. táblázatban ismertetjük. Az autoklávba betáplált etilénáram víztartalma minden esetben 4000 ppm volt.

II. Táblázat

A példa száma	R e a k c i ó		Hozam (g)	Olvadási index (dg/perc)	Olvadási index arány
	Idő (perc)	Hőmérséklet (°C)			
5.	40	60	39	-	-
6.	20	85	36	-	-
7.	20	60	57	-	-
8.	55	60	84	1,7	29,1

9-11. Példa

Mágneses keverőpálcát tartalmazó 125 ml-es üvegcsőbe 5,0 g 800 °C hőmérsékleten dehidratált szilikagélt (Davison 948) töltünk. A csőbe 125 mg bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot töltünk. Ezután a csőbe 30 ml szárított, oxigénmentesített hexánt, és a kívánt mennyiségű 1,62 mól/literes heptános trimetil-alumínium-oldatot töltjük, majd a kapott elegyet szobahőmérsékleten 10 percig keverjük. Ezt követően a hexán és heptán oldószereket lepároljuk a csőből, és a szilikagélt, amelyre a (n-BuCp)₂ZrCl₂ és a trimetil-alumínium ráakódott, szobahőmérsékleten szabadon folyó porrá szárítjuk. Három tétel ilyen hordozós katalizátor prekursor kompozíciót készítünk 15, 10 illetve 5 ml 1,62 mól/literes heptános trimetil-alumínium-oldat alkalmazásával. A készítmények mindegyikét etilénnek gáz-fázisú polimerizálásához használjuk fel, oly módon, hogy 5,0 g katalizátor-prekursor-kompozíciót mágneses keverőbottal felszerelt üvegcsőbe töltünk, a csövön 1000 ppm vizet tartalmazó etiléngázt vezetünk át, majd a betáplált etiléngáz nyomását 134,4 kPa értékre állítjuk be, és ezen a nyomáson tartjuk szobahőmérsékleten a polimerizáció lejátszódása során. Eredményeinket a III. táblázatban ismertetjük.



III. Táblázat

A példa száma	TMA [*]	Reakcióidő (óra)	Polimer hozam (g)
9.	15 ml	4	7,4
10.	10 ml	2	5,6
11.	5 ml	2	0,1

* A katalizátor készítéshez használt trimetil-alumínium-oldat mennyisége

A fentiekben a találmány előnyös megvalósítási módjait írtuk le. A leírásból szakember számára számos változtatási lehetőség válik nyilvánvalóvá, amelyek a találmány oltalmi körébe tartoznak.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás etilén és propilén polimerek és etilénnek alfa-olefinekkel alkotott kopolimerjei előállítására a monomereknek egy reaktorban in situ előállított metallo-cén/alumoxán katalizátor jelenlétében való polimerizálására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

a) a reaktorba egy alumínium-alkil és metallocént adunk olyan mennyiségben, hogy az alumínium-alkil vízzel való reagálásakor metallocén-alumoxán keletkezzen, amelynek összetétele:

- 1) egy $(Cp)_m M R_n X_q$ általános képletű metallo-cén - a képletben Cp jelentése ciklopentadienil-gyűrű, M jelentése a periódusos táblázat 4b vagy 5b csoportjába tartozó átmenetifém, R jelentése 1 - 20 szénatomos vagy szénhidrogén-/szénhidrogén-oxi-csoport, X jelentése halogénatom, m értéke 1, 2 vagy 3, n értéke 0, 1, 2 vagy 3 és q értéke 0, 1, 2 vagy 3; vagy $(C_5R'_k)_g R''_s (C_5R'_k)MQ_{3-g}$, vagy $R''_s (C_5R'_k)_2 MQ'$ általános képletű csoport, ahol $(C_5R'_k)$ jelentése adott esetben helyettesített ciklopentadienil-csoport, az R' helyettesítők azonosak vagy különbözőek, jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 20 szénatomos szénhidrogéncsoport, szilíciumot tartalmazó szénhidrogéncsoport vagy olyan



szénhidrogéncsoport, amelynek két szénatomja egymáshoz kapcsolódva 4 - 6 szénatomos gyűrűt alkot, R" jelentése 1 - 4 szénatomos alkiléncsoport, dialkil-germánium vagy -szilícium vagy két $(C_5R'_k)$ csoportot át-hidaló alkil-, foszfin- vagy amincsoport, a Q helyettesítők azonosak vagy különbözőek, jelentésük 1 - 20 szénatomos szénhidrogéncsoport, 1 - 20 szénatomos szénhidrogén-oxi-csoport vagy halogénatom, Q' jelentése 1 - 20 szénatomos alkilidéncsoport, s értéke 0 vagy 1, g értéke 0, 1 vagy 2; ha g értéke 0, s értéke 0; ha s értéke 1, k értéke 4; és ha s értéke 0, k értéke 5; M jelentése az előzőekben megadott; és

2) egy $(R-Al-O)_y$ általános képletű gyűrűs és egy $R(R-Al-O-)_yAlR_2$ általános képletű lineáris alumoxán - a képletekben y értéke 2 - 30 és R jelentése 1 - 5 szénatomos alkilcsoport, majd

b) a reaktorba 100 - 10 000 ppm vizet tartalmazó monomert áramoltatunk be olyan mennyiségben, hogy az alumínium-alkilnak a vízhez viszonyított molaránya 1 és 2 közötti legyen.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l jellemezve, hogy alumínium-trialkilt és metallocént viszünk a reaktorba katalizátor hordozóra felvitt formában.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a polimerizálást polimerizációs oldószerben oldat vagy szuszpenzió formájában végezzük, vagy gázfázisú polimerizálást végzünk.

4. Az 1 - 3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan alumoxánt alkalmazunk, amelynek képletében R jelentése metilcsoport vagy etilcsoport és y értéke 4 - 25, és/vagy az alkalmazott metallocén képletében M jelentése a 4b csoportba tartozó átmenetifém.

5. Az 1 - 4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a reaktorba olyan monomert táplálunk be, amely 1000 - 8000 ppm vízgőzt tartalmaz, és az alumínium-alkilnak a vízhez viszonyított mólaránya 1,2 - 1,4, előnyösen 1,25 - 1,35, még előnyösebben 1,3.

6. Eljárás aktív metallocén/alumoxán katalizátornak in situ a reaktorban való előállítására etilénnek és alfa-olefin monomereknek szuszpenzióban vagy oldatban való polimerizálása során, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

a) a reaktorba annyi alumínium-trialkilt és metallocént töltünk, hogy az alumínium-trialkilnak vízzel való reagáltatásakor a következő összetételű metallocén-alumoxán kompozíciót nyerjük:

- 1) egy $(Cp)_m M R_n X_q$ általános képletű metallocén - a képletben Cp jelentése ciklopentadienil-gyűrű, M jelentése a periódusos

táblázat 4b vagy 5b csoportjába tartozó átmenetifém, R jelentése 1 - 20 szénatomos szénhidrogén-^{vagy}/szénhidrogén-oxi-csoport, X jelentése halogénatom, m értéke 1, 2 vagy 3, n értéke 0, 1, 2 vagy 3 és q értéke 0, 1, 2 vagy 3; vagy $(C_5R'_k)_gR''_s(C_5R'_k)MQ_{3-g}$, vagy $R''_s(C_5R'_k)_2MQ'$ általános képletű csoport, ahol $(C_5R'_k)$ jelentése adott esetben helyettesített ciklopentadienil-csoport, az R' helyettesítők azonosak vagy különbözőek, jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 20 szénatomos szénhidrogéncsoport, szilíciumot tartalmazó szénhidrogéncsoport vagy olyan szénhidrogéncsoport, amelynek két szénatomja egymáshoz kapcsolódva 4 - 6 szénatomos gyűrűt alkot, R'' jelentése 1 - 4 szénatomos alkiléncsoport, dialkil-germánium vagy -szilícium vagy két $(C_5R'_k)$ csoportot át-hidaló alkil-, foszfin- vagy amincsoport, a Q helyettesítők azonosak vagy különbözőek, jelentésük 1 - 20 szénatomos szénhidrogén-csoport; 1 - 20 szénatomos szénhidrogén-oxi-csoport vagy halogénatom, Q' jelentése 1 - 20 szénatomos alkilidéncsoport, s értéke 0 vagy 1, g értéke 0, 1 vagy 2; ha g értéke 0, s értéke 0; ha s értéke 1, k értéke 4; és ha s értéke 0, k értéke 5; M jelentése az előzőekben megadott; és

2) egy $(R-Al-O)_y$ általános képletű gyűrűs



és egy $R(R-Al-O)_yAlR_2$ általános képletű lineáris alumoxán - a képletekben y értéke 2 - 30 és R jelentése 1 - 5 szénatomos alkilcsoport, majd

- b) a reaktorba 100 - 10 000 ppm vizet tartalmazó monomert vezetve olyan arányban, hogy az alumínium-trialkilnek a vízhez viszonyított mólaránya 1 - 2 legyen, az alumínium-trialkilt alumoxánná alakítjuk, így a metallocén-alumoxán katalizátor kompozíciót nyerjük.

7. Eljárás etilén és propilén polimerek, valamint etilénnek alfa-olefinekkel alkotott kopolimerjei előállítására a monomereknek egy reaktorban, in situ aktivált metallocén/alumoxán katalizátor kompozíció jelenlétében való polimerizálásával, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

- a) a reaktorba alumínium-alkilt és metallocént adagolunk olyan arányban, hogy az alumínium-alkilnak vízzel való reagáltatásakor metallocén/alumoxán katalizátor képződjön, és
- b) a reaktorba 100 - 10 000 ppm vízgőzt tartalmazó monomert vezetünk olyan arányban, hogy az alumínium-alkilnak a vízhez viszonyított mólaránya 1 és 2 közötti legyen.

8. Eljárás aktív metallocén/alumoxán katalizátor-nak a reaktorban in situ aktiválására etilén és alfa-olefin monomerek szuszpenzióban vagy oldatban való polimerizálása során, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy



- a) a reaktorba annyi alumínium-alkil és metallo-
cént töltünk, hogy az alumínium-alkilnak vízzel
való reakciója során egy metallocén/alumoxán
katalizátor jöjjön létre, és
- b) a reaktorba 100 - 10 000 ppm vizet tartalmazó
gáz állapotú monomert vezetünk be olyan arány-
ban, hogy az alumínium-alkilnak a monomerrel
betáplált vízhez viszonyított mólaránya 1 és
2 között legyen, ezzel az alumínium-alkil a
metalloccén/alumoxán katalizátor kompozícióhoz
szükséges alumoxánná alakítjuk.

- rajz nélkül -

A meghatalmazott: