

8/91

A  
KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

58353--  
53.417/BE

K I V O N A T

Eljárás Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítására  
BP Chemicals Limited, LONDON, NAGY-BRITANNIA

A bejelentés napja: 1991. 01. 02.

Elsőbbsége: 1990. 01. 03. (9000136) FRANCIAORSZÁG

A találmány olyan vanádium vegyület tartalmu katalizátor előállítására vonatkozik, amelyben a vanádiúmot redukciós folyamatban gömbszemcsés magnézium klorid hordozóra csapatják le a következők szerint:

- folyékony szénhidrogénben összehoznak 80-99,5 mól% magnézium-dikloridot és 0,5-20 mól %  $D_1$  elektron-donor vegyületet tartalmazó hordozót egymás után legalább egy  $D_2$  gyengén kötött hidrogént tartalmazó elektron-donor vegyülettel, és azután legalább egy, a vanádium vegyületet redukálni képes, szerves fém vegyülettel;

- a mosott szilárd anyagot összehozzák egy vagy több X halogén atomot vagy  $OR^1$  alkoxi gyököt tartalmazó vanádium vegyülettel, amelyben a halogénatomok vagy az alkoxigyökök egyazon vagy különböző vanádium atomokhoz kötődnek.

Az előállított katalizátor polietilén<sup>n</sup>, etilén és 3-12 szénatomos alfa-olefin kopolimerek, és propilén, etilén és/vagy 1-butén, és tetszőleges<sup>en</sup> egy nem konjugált dién kopolimerének előállítására alkalmas.

*the*

8/91

A

70 15

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153-3733

KÖZZÉTÉTELI  
PELDÁNY

58353--

$\text{N}_2\text{O}_5$ -

53.417/BE

C 08 F 4/10

C 08 F 4/68

C 08 F 4/634

C 08 F 4/695

Eljárás Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítására

BP Chemicals Limited, LONDON, NAGY-BRITANNIA

Feltalálók: BAILLY Jean-Claude André, MARTIGUES,  
BEHUE Patrick, ISTRES,  
FRANCIAORSZÁG

A bejelentés napja: 1991. 01. 02.

Elsőbbsége: 1990. 01. 03. (9000136) FRANCIAORSZÁG

Találmányunk Ziegler-Natta típusu, magnézium-klorid hordozós, vanádiumtartalmu katalizátor előállítási eljárására vonatkozik. Ez a katalizátor

olefinek, mint például az etilén polimerizációjára alkalmas, és sajátosan alkalmazták különösen gázfázisú kopolimerizációs eljárásnál elasztomér propilén kopolimerizálására.

Ismeretes, hogy a Ziegler-Natta típusú katalitikus rendszerek olyan katalizátorból állnak, amely tartalmaz legalább egy átmeneti fémvegyületet, például titánvegyületet, és legalább egy szerves fémvegyületet, például alumíniumvegyületet. Az is ismeretes továbbá, hogy ezen katalizátorok tulajdonságait erősen befolyásolhatja az átmeneti fémvegyület és a szilárd szervetlen vegyület-hordozó, mint például a magnézium-klorid együttes használata. A hordozós katalizátor előállítási eljárásában a hordozó tulajdonságai és a katalizátor előállítási módja, amely általában az átmeneti fémvegyület-hordozó felületen történő rögzítéséből áll, nagyfontosságúak a katalizátor tulajdonságainak és viselkedésének szempontjából az olefinek polimerizációs és kopolimerizációs reakcióiban.

Az EP-A-0,099,772 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentésben olyan katalizátor előállítási eljárást ismertetnek, amelyben egy átmeneti fémvegyületet gömb szemcsés magnézium-klorid hordozóra csapatnak le, és amely egy Mg-C kötést a kismennyiségű elektron-donor vegyületet magába foglaló termékeket tartalmaz. Az átmeneti fémvegyület egy halogénezett titánvegyület és az

utóbbinak hordozóra való kicsapását a titánvegyületnek redukálószer hatására, például egy szerves fémvegyület hatására, történő redukciós folyamatában végzik. Ezt a katalizátort az etilén polimerek előállítására használják. Megfigyelték ugyanakkor, hogy elasztomer propilén kopolimerek kielégítő előállítására nem alkalmas.

Az EP-A-O 155 770 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentés szerint ismeretes a katalizátor előállítási módja vanádiumvegyületnek gömbszemcsés magnézium-klorid hordozóra történő lecsapatásával, amikor is a termék Mg-C kötéseket és kismennyiségű elektron-donor vegyületet tartalmaz. A lecsapatás a vanádiumvegyület redukálószer nélküli redukciós reakciójában játszódik le a hordozó jelenlétében. A redukciós reakció valószínűleg spontánul indul be a hordozón lévő Mg-C kötést tartalmazó vegyületek hatására. A katalizátor tág határok közti molekulatömeg eloszlású etilén polimerek előállítására alkalmas. Azt tapasztalták azonban, hogy az eljárás nagymennyiségű vanádium vegyületet igényel és ennek csak kisrésze rögzítődik a hordozón. A hordozón nem rögzített felesleges vanádiumvegyület eltávolítására általában mosás szükséges, ami a vanádiumvegyületek mérgező és korrozív jellege miatt költséges és bonyolult.

Az EP-A-O 336 545 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentés szerint ismeretes a kata-

lizátornak szintén gömb szemcsés magnézium-klorid hordozóra történő, titán-tetrakloridon alapuló előállítás. A katalizátor előállítása idején azonban nem használtak semmilyen redukálószerrel.

Most olyan vanádiumtartalmu, gömb szemcsés magnézium-klorid hordozós katalizátor előállítási eljárását dolgoztuk ki, amely lehetővé teszi a fenti hátrányok kiküszöbölését. Az eljárás lehetővé teszi főleg nagy aktivitásu olefin polimerizációs gömb szemcsés vanádiumkatalizátor előállítását. Ez a katalizátor főleg elasztomer propilén kopolimerek gázfázisú kopolimerizációs folyamatokban történő előállítására alkalmas. Ebben az esetben a katalizátor lehetővé teszi az elasztomer propilén kopolimer por közvetlenül gömb szemcsés és nem tapadó részecskék formájában történő előállítását, amelyeknek nagy sűrűsége, jó áramlási tulajdonságai vannak és könnyen kezelhetők.

Találmányunk tárgya egy Ziegler-Natta típusu katalizátor előállítási eljárására vonatkozik, amely vanádium vegyületnek magnézium-klorid hordozóra történő redukciós lecsapatásán alapul, a folyamat pedig a következő lépésekkel jellemzett: (1)

- (1) folyékony szénhidrogénben összehozunk egy hordozót, amely
  - (i) 80-99,5 mól, alapjában véve bármilyen Mg-C kötést tartalmazó vegyülettől mentes, mag-

magnézium-dikloridból és

ii) 0,5-20 mól gyengén kötött hidrogéntől mentes ( $D_1$ ) elektron-donor vegyületből áll, az említett hordozó gömbszemcsék formájában található  $D_m$  10-100 mikron tömeg szerinti átlagos részecske átmérővel és szoros szemcseméret eloszlással úgy, hogy a részecskék  $D_m$  és  $D_n$  számszerinti átlagos részecske átmérő-aránya ne legyen nagyobb mint 3, folyamatosan egy ( $D_2$ ) elektron-donor vegyülettel, amely gyengén kötött hidrogént tartalmaz, és ezután legalább egy szerves fémvegyülettel, amely redukálja a vanádiumvegyületet,

- (2) folyékony szénhidrogénnel mossuk, és
- (3) a mosott szilárd terméket összehozzuk egy vagy több vanádiumvegyülettel, amely X halogénatomokat és  $OR^1$  alkoxi-gyököket tartalmaz, és amelyek oldódnak folyékony szénhidrogénben, az X halogén atomok és az  $OR^1$  alkoxi-gyökök pedig ugyanazon vagy különböző vanádiumatomokra kötődnek.

A találmányunk szerinti katalizátor előállítási eljárásában különleges magnézium-klorid hordozót alkalmazunk. A hordozó lényegében Mg-C kötsét tartalmazó vegyületektől mentes, ami azt jelenti, hogy a Mg-C kötések és a hordozóban lévő Mg atomok számának aránya kisebb

mint 0,001, következésképpen a hordozó nem képes spontánul redukálni a vanádiumvegyületet. A Cl/Mg atom arány a hordozóban lényegében egyenlő 2-vel. A hordozó 80-99,5 mól %, célszerűen 80-95 mól %, de főleg 80-90 mól % magnézium-dikloridot és 0,5-20 mól %, célszerűen 5-20 mól%, de főleg 10-20 mól %  $D_1$  vegyületet tartalmaz.

A  $D_1$  szerves elektron-donor vegyületet ezen a néven, vagy Lewis bázisként ismerjük. Ez a vegyület gyengén kötött hidrogéntől mentes, következésképpen nem lehet például víz, alkohol vagy fenol. A magnézium-dikloriddal szemben viszonylag enyhe komplexáló erejű lehet. Előnyösen éterek, tioéterek, karboxilsav észterek, szulfonátok, szulfoxidok, tercier foszfinok, foszforamidok, tercier aminok és szekunder amidok közül választható. Célszerű enyhe komplexáló erejű elektron-donor vegyületeket használni, például ciklikus vagy nem ciklikus étereket.

Célszerűen a hordozó homogén összetételű, vagyis a  $D_1$  vegyület homogén eloszlású az egész magnézium-klorid részecskében, a magtól a szemcsehatárig, és nem csak a szemcsehatárnál. Így tehát ilyen hordozó előállítására a lecsapatás technikáját ajánljuk.

A hordozó nagy hatékonyságu katalizátorokhoz vezet, amelyek képesek ellenállni a különösen gázfázisú polimerizáció alatti óriási növekedési nyomásnak, amikor a hordozó lényegében nagymértékben vagy teljesen kris-

tályos állapottól mentes amorf szerkezetű. Ilyen különleges állapotú hordozó előállítható például az alant leírt lecsapatási technika alkalmazása révén.

A hordozó olyan gömb szemcsékből áll, amelyek tömeg szerinti átlagos átmérője 10-100 mikron, vagy inkább 15-70 mikron, célszerűen 20-50 mikron. A hordozó szemcséinek méreteloszlása nagyon szoros, olyannyira, hogy a  $D_m$  tömeg szerinti átlagos átmérő és a  $D_n$  szám szerinti átlagos átmérő  $D_m/D_n$  aránya nem nagyobb 3-nál, vagy inkább nem nagyobb 2,5-nél, és célszerűen nem nagyobb 2-nél, például 1-3, vagy 1-2,5 vagy 1-2 közötti és célszerűen 1,1 - 1,5 közötti. Előnyösen gyakorlatilag teljesen hiányzanak az  $1,5 \times D_m$ -nél nagyobb átmérőjű szemcsék, vagy a  $0,6 \times D_m$ -nél kisebbek; a szemcseméret-eloszlás általában olyan, hogy a szemcsék több mint 90 tömeg %-a, egyazon minta esetén a  $D_m \pm 10\%$  tartományba esik.

A hordozó gömb szemcsékből áll, amelyek lényegében gömb alakúak és amelyekben ha  $D$  és  $d$  a hosszabb, illetve a rövidebb tengelyek hosszát jelöli, a  $D/d$  arány 1-hez közeli; általában kisebb vagy egyenlő 1,5-tel, vagy inkább 1,3, vagy kevesebb, például 1-1,5 vagy 1-1,3 közötti.

A hordozó szemcsék fajlagos felülete (BET) 20-100  $m^2/g$ , vagy inkább 30-60  $mg^2/g$ .

A hordozót főleg úgy állíthatjuk elő, hogy egy dialkil-magnézium vegyületet reagáltatunk egy szerves



klórvegyülettel  $D_1$  elektron-donor vegyület jelenlétében, amely komplexálóként és nem reakciópartnerként szerepel. Ezért ebben az előállítási eljárásban a  $D_1$  vegyület nem választható például elektron-donor karbon-sav-észterek közül, amelyek reagálhatnak a szerves magnéziumvegyületekkel. A kiválasztott dialkil-magnézium-vegyület lehet  $R^1MgR^2$  általános képletű, amelyben  $R^1$  és  $R^2$  ugyanolyan vagy különböző, 2-12 szénatomos alkilcsoport lehet, és amely oldódik abban a szénhidrogén közegben, amelyben a hordozó előállítását előnyösen végezzük. A szerves klórvegyület egy  $R^3Cl$  képletű alkil-klóríd, amelyben  $R^3$  egy szekunder, vagy inkább egy terciár 3-12 szénatomos alkilcsoport. Célszerű  $D_1$  elektrondonor vegyületként egy  $R^4OR^5$  általános képletű étert használni, amelyben  $R^4$  és  $R^5$  ugyanolyan vagy különböző, főleg 1-12 szénatomos alkilcsoport.

A hordozó előállításához különböző reagenseket alkalmazunk a következők szerint:

- $R^3Cl/R^1MgR^2$  móltört 1,9-2,5 vagy inkább 2-2,3 közötti;
- $D_1/R^1MgR^2$  móltört 0,1-1,2, vagy inkább 0,3-0,8 közötti.

Az  $R^1MgR^2$  és az  $R^3Cl$  közötti  $D_1$  elektrondonor vegyület jelenlétében lejátszódó reakció egy csapadék-

képző reakció, amely egy inert folyékony szénhidrogénben, például egy vagy több 5-12 szénatomos alkánban, keverés közben, előnyösen 0-100 °C hőmérsékleten játszódik le. Ahhoz, hogy egy jó hordozót nyerjünk, különösen nagy mennyiségű  $D_1$  elektrondonor vegyület jelenlétében, a lecsapatási reakciót ajánlatos viszonylag alacsony hőmérsékleten végezni, 10-80 °C között, vagy inkább 15-50 °C között, célszerűen 15-35 °C között. Előnyösen a lecsapatási reakciónak nagyon lassan kell lejátszódnia, legalább 5 órán át, vagy inkább legalább 10 órán át, például 10-50 óra alatt, előnyösen 10-24 óra alatt, azért, hogy a szilárd anyag megfelelően formálódjék, különösen pedig azért, hogy elősegítsük nagymennyiségű  $D_1$  vegyület befogását és a hordozón belüli egyenletes eloszlását.

Jelen találmány szerint a katalizátor előállítására abból áll, hogy magnézium-klorid hordozót összehozunk elsősorban legalább egy gyengén kötött hidrogént tartalmazó elektron-donor vegyülettel. Az utóbbit nagyszámu elektron-donor szerves vegyület közül választhatjuk, amelyek képesek hidrogénatom leadására és célszerűen oldódnak folyékony szénhidrogénekben. A  $D_2$  vegyületet előnyösen alkoholok, fenolok, primer vagy szekunder foszfinok, primer vagy szekunder aminok, primer amidok és karbonsavak közül választjuk, mindegyik lehet alifás, cikloalifás, aromás vagy aromás-alifás és 1-20 szénatomos.

$D_2$  vegyületet előnyösebben alkoholok vagy fenolok közül választunk. Különösen 1-12 szénatomos alkoholt használunk, főleg etanolt, propanolt, butanolt, pentanolt, 2-etil-haxanolt, vagy haxanolt. Hasonlóképpen használható egy fenol, így az 1-4 szénatomos alkil-fenol, például a parakrezol. A  $D_2$  vegyület nagyobb komplexáló képességet mutat a magnézium-kloriddal szemben, mint a  $D_1$  vegyület.

A katalizátor előállítás első lépéseként 0,1-2 mólnál kevesebb, előnyösen 0,5-1,5 mól  $D_2$  vegyületet használunk a hordozó minden mól magnéziumához. A reakciót célszerűen keverés mellett végezzük, például folyékony szénhidrogénben, főleg telített alifás szénhidrogénben, mint például hexánban, heptánban vagy ezek keverékében. A hordozó és a  $D_2$  vegyület közti reakciót 0-120 °C között hajtjuk végre, célszerűen 0-80 °C között. Ez eltarthat 10 perctől 10 óráig, célszerűen 30 perctől 5 óráig. A gyakorlatban a reakciót különbözőképpen hajthatjuk végre. Például a  $D_2$  vegyületet adagolhatjuk lassan vagy gyorsan a hordozónak folyékony szénhidrogénben kevert szuszpenziójához 10 perc - 5 óras adagolási idő megválasztásával, célszerűen 15 perc - 2 óra között. De adagolható a hordozó folyékony szénhidrogénes szuszpenziója is a  $D_2$  vegyülethez keverés közben.

A  $D_2$  vegyületet használhatjuk tiszta állapotban, vagy folyékony szénhidrogénnel készített oldatban.

A hordozóval történő reakcióban használt  $D_2$  vegyület nagyrésze rögzítődik a hordozón ennek jelentősebb morfológiai és szemcseméret-eloszlás változása nélkül, habár a hordozó mérete és felülete (BET) jelentősen megnőhet. A hordozót a  $D_2$  vegyülettel történő kezelés után egyszer vagy többször átmoszuk folyékony szénhidrogénnel. A reakció szilárd végtermékének általános képlete:  $MgCl_2 \cdot xD_1 \cdot yD_2$ , amiben  $D_1$  és  $D_2$  a fent említett elektron-donor vegyületeket jelölik  $x$  egy 0,0005 - 0,15 közötti szám, célszerűen 0,001 - 0,1 közötti, és  $y$  egy 0,1 - 2 közötti szám, célszerűen 0,5 - 1,5 közötti. A katalizátor előállításának előnyösebb módszere összehozni a hordozót a  $D_2$  vegyülettel mielőtt összekerülne a szerves fémvegyülettel, amely képes vanádiumvegyület redukálására, mert ez jobb lehetőséget kínál nagyobb mennyiségű vanádiumvegyület(ek) hordozón történő megkötésére és finom vagy mikrofinom szemcsétől mentes katalizátor előállítására szemben a  $D_1$  magányos felhasználásával.

A katalizátor előállítására azután a hordozót összehozzuk legalább egy szerves fémvegyülettel, amelyik képes redukálni a vanádiumvegyületet valamelyik maximális vegyérték állapotból, és amelyet a periódikus táblázat II. vagy III. csoportja fémjének szerves fémvegyü-

letei közül választottunk. A szerves fémvegyületeket választhatjuk szerves alumínium, szerves magnézium vagy szerves cink vegyületek közül. Előnyös szerves fém vegyületek az  $AlR_pX_{3-p}$  általános képletű szerves alumínium vegyületek, ahol R 1-12 szénatomos alkilcsoport, X hidrogén vagy halogénatomot jelöl, mint a klóratom vagy a brómatom, vagy 1-10 szénatomos alkoxicsoportot, és p egy egész vagy tört szám 1 és 3 között, célszerűen 2-3 között. Különösen trietil-alumínium, triizobutil-alumínium, trihexil-alumínium, trioktil-alumínium vagy dietil-alumínium-kloridot használhatunk. A katalizátor előállítására a hordozó minden mól magnéziumához 0,1 - 2 célszerűen 0,5-1,5 mól mennyiségű szerves fémvegyületet használtunk. A szerves fémvegyület mennyiségét megválaszthatjuk a  $D_2$  vegyülethez viszonyítva is, főleg 0,5 - 1,5 célszerűen 0,8 -1,2 mól szerves fém vegyületet minden mól  $D_2$  vegyületre. Általában előnyös lényegében az első reakcióban használt  $D_2$  vegyülettel ekvimoláris mennyiségű szerves fémvegyületet használni. Ha a szerves fémvegyület mennyisége igen kicsi a  $D_2$  vegyülethez képest, a katalizátor alacsony vanádiumtartalmu lesz. Ezzel ellentétben, ha ez a mennyiség túl nagy, a katalizátor aktivitása a polimerizációban kicsi lesz.

A hordozó és a szerves fém vegyület közötti kontaktust célszerűen keveréssel valósítjuk meg folyékony

főleg telített alifás szénhidrogénben, így hexánban vagy heptánban vagy ezek keverékében, 0-120 °C hőmérséklettartományban, főleg 0-100 °C között, 10 perctől 10 óráig, előnyösen 20 perctől 5 óráig tartó keveréssel. A gyakorlatban a kontaktus többféleképpen valósulhat meg. A szerves fémvegyület például keverés közben adagolható egy folyékony szénhidrogénben szuszpendált hordozóhoz. Az adagolás lehet lassu vagy gyors, és tarthat 1 perctől 5 óráig, előnyösen 5 perc és 2 óra közötti időtartamig. A hordozó folyékony szénhidrogénnel nyert szuszpenzióját is adagolhatjuk keverés mellett a szerves fémvegyülethez. A szerves fémvegyületet használhatjuk tisztán, vagy folyékony szénhidrogénben oldva.

Ezen kontaktus alatt a szerves fémvegyület egy része rögzítődik a hordozón. Jelen találmánynak megfelelően ajánljuk a két művelet után a hordozó mosását is. A hordozót egyszer vagy többször folyékony szénhidrogénnel mossuk, főleg 5-12 szénatomos telített alifás szénhidrogénnel, így hexánnal vagy heptánnal vagy ezek keverékével.

A mosáshoz használt folyékony szénhidrogén (2. lépés) lehet ugyanaz vagy más, mint amelyet a hordozó-suszpenziónál használtunk. A mosást vagy mosásokat célszerű keverés közben végezni, például 10 perctől 2 óráig,

előnyösen 20 perctől 1 óráig terjedő ideig, 0-120 °C-on, előnyösen 0-80 °C-on. A gyakorlatban általában a mosás abból áll, hogy a hordozó keverés alatt álló szuszpenziójához folyékony szénhidrogént adagolunk, az így kapott elegyet keverés alatt tartjuk, majd megállítjuk a keverést, hagyjuk leülepedni a szilárd hordozót, és eltávolítjuk a folyadékfázis egy részét. A mosási eljárást többször megismételjük, célszerűen addig, amíg a hordozó-szuszenzió folyadékfázisának a szerves fémvegyülettől származó fémtartalma 1 mól %-nál kevesebb a felhasznált vanádiumvegyület(ek) mennyiségére vonatkoztatva.

A katalizátor előállításának utolsó szakaszában a kimosott szilárd hordozót folyékony szénhidrogénben oldódó egy vagy több vanádium vegyülettel hozzuk össze.

A vanádiumvegyület(ek) ugyanazon vagy különböző vanádium atomhoz kötött X halogénatomokat,  $OR^1$  alkoxi-gyököket tartalmaz(nak). Elastomer propilén kopolimerek gázfázisu előállítására a legmegfelelőbb katalizátorok az olyan vanádiumvegyületekkel készíttetek, amelyekben az  $X/OR^1$  hányados értéke 0,05-20, előnyösen 1-10, de főleg 1,5-6. Meglepő, hogy ilyen módon nyert katalizátorral lehetséges gázfázisu polimerizáció útján nem tapadó és jó folyási tulajdonságokkal rendelkező

elasztomer kopolimer por közvetlen előállítására.

A vanádium vegyület(ek) előnyösebben a következő két általános képletnek -



ahol  $R^1$  1-2 szénatomos alkilgyök, X halogénatom, így bróm- vagy klóratom, m 0,2-3,8 közötti egész- vagy törtszám, célszerűen 2-3,6, és n 0,14-2,85 közötti egész- vagy törtszám, célszerűen 1,5-2,7 felelnek meg. A vanádiumvegyület(ek)et  $VOX_3$  vagy  $VX_4$  általános képletű vanádium-halogenid és  $VO(OR^1)_3$  vagy  $V(OR^1)_4$  általános képletű vanádium-alkoxid megfelelő elegyből, vagy másképpen  $VOX_3$  vagy  $VX_4$  általános képletű vanádium-halogenidek keverékéből  $R^1OH$  képletű alkohollal állítjuk elő, ahol a X és  $R^1$  csoportok jelentése az előbb megadottakkal azonos. Előnyösen használjuk a vanádium-halogenidek közül a vanádium-tetra\_kloridot vagy a vanadil-trikloridot, és a vanádium-alkoxidok közül pedig a vanadil-tripropoxidot, a vanadil-triizopropoxidot, a vanadil-tributoxidot, a vanádium-tetrabutoxidot, vagy a vanádium-tetrapropoxidot. A vanádiumvegyületeket vagy a katalizátor előállítására való felhasználás előtt, vagy közvetlenül  $\alpha$ kontaktus közegül szolgáló folyékony szénhidrogénben állítjuk elő, adott esetben a hordozó jelenlétében. A felhasznált



vanádium vegyület vagy vegyületek oldódnak folyékony szénhidrogénekben, különösen az 5-12 szénatomos telített alifás szénhidrogénekben.

A katalizátor előállítására felhasznált vanádium vegyület mennyisége hordozóra kötődő vanádium kivánt mennyiségétől függ. A hordozóval történő kontaktushoz felhasznált vanádiumvegyület mennyisége általában 0,05-2 mól, célszerűen 0,1-1 mól a hordozó minden mól magnéziumára vonatkoztatva.

A hordozó és a vanádium vegyület(ek) kontaktusát célszerűen keveréssel valósítjuk meg folyékony szénhidrogénben, amelyben az említett vanádiumvegyület vagy vegyületek oldódnak. A folyékony szénhidrogén lehet például egy 5-12 szénatomos telített alifás szénhidrogén, így <sup>hexán</sup> vagy heptán vagy ezek keveréke. A kontaktust 0-120 °C hőmérsékleten, előnyösen 20-100 °C között valósítjuk meg. Ez gyakorlatilag többféle módon hajtható végre. Lehetséges például a vanádium vegyület(ek) adagolása a hordozó folyékony szénhidrogénben kevert szuszpenziójához. Az adagolás lehet lassu vagy gyors, és tarthat 10 perctől 3 óráig, előnyösen 30 perctől 2 óráig, 10-70 °C hőmérsékleti tartományban. Az adagolás után az elegyet még keverjük 10 perctől 5 óráig, előnyösen 30 perctől 3 óráig terjedő ideig, 20-120 °C hőmérsékleten, előnyösen 30-100 °C között.

Amikor legalább két vanádiumvegyületet hozunk össze a hordozóval, akkor ezeket egyszerre vagy egymást követően vagy előre elegyítve adagoljuk a hordozóhoz.

A vanádium vegyület(ek)et tiszta állapotban folyékony formában vagy folyékony szénhidrogénnel, például egy vagy több 5-12 szénatomos alkánnal készített oldatként használhatjuk. Jóllehet a felhasznált vanádiumvegyület zöme, ha nem is a teljes mennyiség, rögzítődik a hordozón, a katalizátort egyszer vagy többször moshatjuk folyékony szénhidrogénnel a fenti leírás szerint.

A hordozó és a vanádium vegyület(ek) kontaktusa lényegében a vanádiumvegyületek redukációs reakció általi lecsapatásából áll, amely 4-nél kisebb vegyértékűvé változtatja a négyvegyértékű vanádiumot, és/vagy a háromvegyértékű vanadilt 3-nál kisebb vegyértékűvé. A jelen találmány szerinti eljárás előnye az, hogy a vanádiumot közvetlenül a felhasznált vanádiumvegyületek vegyérték-állapota alatti vegyérték-állapotra redukáljuk.

A vanádiumot csak 3 vegyértékűvé redukáljuk, amikor négyvegyértékű vanádiumvegyületet használunk. Amikor pedig háromvegyértékű vanadilvegyülettel dolgozunk, csak kétvegyértékű vanádiumot tartalmazó katalizátort kapunk. A redukálószer a szerves fémvegyület és a hordozó kontaktusából származó vegyület. Különösen meglepő,

hogy a vanádiumvegyületek kiválása kizárólag a hordozóban történik, és hogy a katalizátor előállítása folyamán lényegében nem keletkeznek redukált állapotú vanádiumot tartalmazó, de hordozót nem tartalmazó szilárd részecskék. Különösképpen előnyös, hogy az így nyert katalizátor mentes a polimerizációban aktív finom vagy mikrofinom szemcséktől.

Meglepődve észleltük, hogy a lényegében amorf szerkezet, a szemcseméret-eloszlás és a hordozó morfológiája nem változik a katalizátor előállítása folyamán. Így a kapott katalizátor olyan szemcsékből áll, amelyek fizikai tulajdonságai gyakorlatilag azonosak a kezdeti hordozó szemcséinek fizikai tulajdonságaival. A katalizátor főleg gömbszemcsékből áll, amelyeknek tömeg szerinti átlagos átmérője 10-100 mikron, előnyösen 15-70 mikron, főként 20-50 mikron, és szemcseméret-eloszlása, amelyet a  $D_m$  tömeg szerinti átlagos átmérő és a  $D_n$  szám szerinti átlagos átmérő arányával jellemezünk, nem nagyobb 3-nál, előnyösen nem nagyobb 2,5-nél, de főleg nem nagyobb 2-nél.

Ennek az előállítási eljárásnak az előnye kapcsolódik ahhoz a tényhez is, hogy a felhasznált vanádiumvegyület nagyrészt, ha nem is teljesen megkötődik a hordozón. Általában azt találtuk, hogy az előállítás során felhasznált vanádiumvegyület(ek) több mint 90 %-a, vagy még

inkább több mint 99 %-a rögzítődik a hordozón. Ezen eljárásnak egy másik jellemzője az, hogy a vanádium vegyület egyenletesen rögzítődik a hordozóra, miáltal a katalizátor ellenállóbb lesz a polimerizáció idején. Ezeknek az előnyöknek a kombinációja annak a ténynek tudható be, hogy a  $D_1$  vegyületet tartalmazó különleges hordozót használunk, és ezt a hordozót először összehoztuk a  $D_2$  vegyülettel. Megfigyeltük továbbá, hogy a katalizátor tartalmazza az előállítási eljárás során redukálószerként felhasznált szerves fémvegyület egy részét, de a hordozóval történő kontaktus és a redukációs reakció idején átalakított formában. Az így nyert katalizátor tartalmazhat 2-12 % vanádiumot. Ezt felhasználhatjuk 2-12 szénatomos olefinek, mint az etilén, propilén, 1-butén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén, vagy 1-oktén polimerizációjához vagy kopolimerizációjához. Különösen jó polietilén, etilén és 3-12 szénatomos alfa-olefin kopolimerek és elastomer propilén kopolimerek, különösen 30-70 tömeg % propilént és 70-30 tömeg % etilént és/vagy 1-butént és adott esetben egy nem konjugált diént, mint etilidén norbornént, 4-metil-1,4-hexadiént és 2-metil-1,5-hexadiént, 1,5-hexadiént, diciklopentadiént vagy 1,4-hexadiént tartalmazó kopolimerek előállítására. Az elastomer kopolimerek főleg szuszpenzióban történő polimerizáció révén

állíthatók elő, vagy gázfázisban egy fluidizált vagy mechanikailag kevert ágyat tartalmazó reaktorban. A katalizátort az elemek periódusos táblázata I és III-as csoportjához tartozó fémek szerves fémvegyületei közül választott kokatalizátor jelenlétében használjuk kivánt esetben halogénezett szénhidrogének, például kloroform, fluor-triklór-metán vagy diklór-etán közül választott aktivátor jelenlétében. A kokatalizátor lehet egy szerves aluminiumvegyület, például egy trialkil-aluminium, egy alkil-aluminium-hidrid, egy alkil-aluminium-alkoxid, vagy alkil-aluminium-halogenid, például trietil-aluminium, triizobutil-aluminium, trihexil-aluminium, trioktil-aluminium vagy dietil-aluminium-klorid. A katalizátor és kokatalizátor általában használt aránya olyan, hogy a kokatalizátor fémmennyiségének és a katalizátor vanádiumtartalmának moláris aránya 0,5-50. Az elasztomer kopolimerek előállítására szolgáló (ko)polimerizációs reakció végezhető 0-100 °C, előnyösen 0-60 °C között, 0,1-5 MPa, például 0,5-3 MPa teljes nyomás mellett. A találmányunk szerinti eljárással előállított katalizátorokat használhatjuk közvetlenül, vagy az után, hogy az olefint előbb prepolimerizációs eljárásnak vetjük alá, amelyet egy vagy több szakaszban hajtottunk végre gázfázisban, és/vagy egy folyékony szénhidrogén-közeges szuszpenzióban. A prepolimerizációs folyamat eredményeként a

katalizátorszemcsék mérete nő, de közben morfológiájuk megmarad. Ez a folyamat katalizátor és kokatalizátor a fent említett módon egy vagy több olefinnel, például 2-8 szénatomos alfa-olefinekkel, például etilénnel vagy propilénnel való kontaktusa létrehozásából áll. A prepolimerizációs reakciót addig folytatjuk, amíg vanádium milimólónként 10-500 g, előnyösen 30-250 g poliolefint kapunk. A (ko)polimerizáció vagy prepolimerizáció idején használhatunk egy antisztatikus ágenszt, például a Shell által forgalmazott "ASA3" márkanevű anyagot.

A (ko)polimerizációs reakció alatt megfigyeljük a (ko)polimer szemcsék egyenletes növekedését, megtartva gömbalakjukat és szoros szemcseméret eloszlásukat. Főleg elasztomer propilén kopolimert lehetséges előállítani, amely nem tapadó por, gömbalaku, jó folyási tulajdonságokkal rendelkező és nagy, általában  $0,3-0,5 \text{ g/cm}^3$  látszólagos sűrűségű szemcsékből áll. Az elasztomer kopolimer aránylag szoros molekulatömeg eloszlású, és a tömegszerinti átlagos molekulatömeg ( $M_w$ ) és a számszerinti átlagos molekulatömeg ( $M_n$ ) 3 és 11 közé eső arányával jellemezhető. Tartalmazhat továbbá nagyon kis, általában 15 milliommód résznél (p.p.m.) kisebb koncentrációban vanádiumot.

Módszer a szemcsék tömeg szerinti átlagos ( $D_m$ ) szám szerinti átlagos ( $D_n$ ) átmérőjének meghatározására

A találmányunk szerinti hordozó vagy katalizátor szemcsék tömeg szerinti ( $D_m$ ) és szám szerinti ( $D_n$ ) átlagos átmérőjét Optomax képelemzővel (Micro-Measurements Ltd, Great Britain) végzett mikroszópikus megfigyeléssel határozzuk meg. A mérés elve: optikai mikroszkóppal kísérletileg meghatározzuk a szemcsepopulációt, és az ebből kapott gyakoriság táblázatban mindegyik ( $i$ ) átmérőcsoporthoz hozzárendeljük az ( $n_i$ ) szemcseszámot, és mindegyik ( $i$ ) átmérőcsoportot olyan köztes  $d_i$  átmérővel jellemezzük, amely az adott csoport átmérőhatárain belül van. Az NF X 11-630 számú, 1981. júniusi francia szabvány szerint  $D_m$  és  $D_n$  értékeit a következő összefüggések határozzák meg:

$$\text{tömeg szerinti átlagos átmérő} \quad D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{szám szerinti átlagos átmérő} \quad D_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

A  $D_m/D_n$  arány a szemcseméret eloszlásra jellemző: néha "szemcseméret eloszlás szélességnek" is nevezik.

Az Optomax képelemzővel végzett mérést egy invert mikroszkóp segítségével végezzük, amely a hordozó vagy katalizátor szuszpenzió 16-200-szoros nagyításban való megfigyelését teszi lehetővé. Az invert mikroszkóp képét televíziós kamera továbbítja a számítógépbe, amely vonalról vonalra és ezeken belül pontról pontra elemzi a képet a szemcsék méreteinek vagy átmérőjének meghatározására, majd osztályozására.

#### A molekulatömeg-eloszlás meghatározása

Egy polimer molekulatömeg eloszlását a polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege ( $M_w$ ) és a szám szerinti átlagos molekulatömeg, ( $M_n$ ) arányával jellemezzük, amelyet egy "Waters" "150 C"(R) típusu gélpermeációs kromatográf (High Temperature Size Exclusion Chromatograph) segítségével kapott molekulaeloszlás görbéről határozzuk meg, a következő feltételek mellett:

- oldószer 1,2,4-triklórbenzol
- oldószer átfolyási sebesség: 1 ml/perc
- 3 "Shodex"(R) típusu "AT 80 MS" oszlop
- hőmérséklet: 150 °C
- mintakonzentráció: 0,1 tömeg %
- a betáplált térfogat: 500 mikroliter
- detektálás a kromatográfal összekapcsolt refraktométerrel



- a kalibráláshoz nagy sűrűségű. BP Chemicals "Rigidex 6070 EA" (R) polietilént használtunk:  $M_w = 65\ 000$  és  $M_w/M_n = 4$ , valamint egy nagy sűrűségű polietilént, amelynek jellemzői:  $M_w = 210\ 000$  és  $M_w/M_n = 17,5$ .

A következő, nem kizárólagos példák a találmányunk szerinti eljárást szemléltetik.

#### 1. példa

##### Magnézium-klorid hordozó előállítása:

204 ml (1 mol) diizoamil-étert (DIAE) szobahőmérsékleten (20 °C) és nitrogén atmoszférában egy 5 literes rozsdamentes acélból készült és 325 fordulatu keverővel ellátott reaktorba töltünk, amely 3l hexánban oldott 2 mól dibutil-magnéziumot tartalmaz. A reaktort 25 °C-on tartjuk és 12 óra alatt 484 ml (4,4 mol) terc-butil-kloridot adunk a reakcióelegyhez. Az elegyet utána keverés közben 25 °C-on tartjuk még 3 órán át. A kapott szilárd terméket négyszer mossuk, minden alkalommal 2-2 liter hexánnal. Így 2 mól magnézium-kloridot kapunk gömbszemcsék formájában  $D_m = 35$  mikron átlagátmérővel és  $D_m/D_n = 1,6$  szemcseméret eloszlással, valamint DIAE/Mg = 0,15 és Cl/Mg = 2 mólhányadosokkal.

##### A katalizátor előállítása

0,1 mól fenti eljárás szerint előállított magnézium-kloridot tartalmazó 300 ml n-hexánt nitrogén

atmoszférában és 20 °C-on 1 literes, 300 fordulatu keverővel ellátott üvegreaktorba öntünk. A reaktort 30 °C-ra melegítjük és 1 óra alatt 0,1 mól butanolt tartalmazó 20 ml hexánt adunk az oldathoz. Az elegyet keverés alatt tartjuk 30 °C-on 0,5 órán át, majd a kapott szilárd anyagot kétszer mossuk 0,5 liter hexánnal 25 °C-on. A szuszpenzió térfogatát 150 ml-re csökkentjük a folyadékfázis részleges eltávolításával. Ezután 0,1 mól trietil-alumíniumot tartalmazó 100 ml hexános oldatot adagolunk a kevert szuszpenzióhoz 50 °C-on 1 óra alatt. Miután a keveréket 1 órán át 80 °C-on kevertük, a kapott szilárd fázist kétszer mossuk 0,5 liter 50 °C-os hexánnal, és kétszer 0,5 l 25 °C-on hexánnal. A szuszpenzió térfogatát 150 ml-re csökkentjük szintén a folyadékfázis részleges eltávolításával. Ezután 16 milimól vanadil-triklorid és 4 milimól vanadiltripropoxid keverékét tartalmazó 100 ml hexánt adagolunk a 30 °C-on kevert szuszpenzióhoz 20 óra alatt. Miután a keveréket 80 °C-on is keverjük 1 órát, a kapott szilárd anyagot kétszer mossuk 50 °C-on 0,5 liter hexánnal. Így jutunk a gömbszemcsés katalizátorhoz, amelynek a következő jellemzői vannak:

$$V/Mg = 0,19; Al/Mg = 0,15; \text{propoxid}/Mg = 0,1;$$

$$Cl/Mg = 2,55; D_m/D_n = 1,8; D_m = 31 \text{ mikron}$$

## 2. példa

### A katalizátor előállítása

Az eljárás hűen követi az 1. példát, kivéve azt, hogy a butanolt abszolút etanollal helyettesítjük. Az így

nyert gömbezemcsés katalizátor a következő jellemzőkkel rendelkezik:

$$V/Mg = 0,2; Al/Mg = 0,19; \text{propoxid}/Mg = 0,1;$$

$$Cl/Mg = 2,6; D_m/D_n = 1,7; D_m = 33 \text{ mikron.}$$

### 3. példa

#### A prepolimer előállítása

Egy 5 literes, 750 fordulatu keverővel el látott, rozsdamentes acél reaktorba nitrogén atmoszférában 2 liter hexánt  $70^\circ\text{C}$ -ra melegítünk, majd egy 16 millimól trietil-aluminiumból és 8 millimól dietil-aluminium-klrodiból, azután egy bizonyos mennyiségű 1. példa szerint előállított katalizátorból, amely 4 millimól vanádiumot tartalmaz és 2,5 liter, normál körülmények között mért, hidrogénből álló keveréket adagolunk a reaktorba, amit 80 g/óra egyenletes adagolásu etilén-bevezetés követ 4 órán át. A reaktor tartalmát egy rotációs bepárlóba töltjük át, ahol az oldószert csökkentett nyomáson  $60^\circ\text{C}$ -on elpárologtatjuk. Így jutunk a prepolimerhez, amelyet nitrogén atmoszférában tárolunk.

#### Az etilén és propilén gázfázisú kopolimerizálódása kevert ágyú reaktorban

200 g előbbi prepolimerizációból származó, nitrogén atmoszférában tárolt, prepolimer port betáplálunk egy 2,5 literes, 250 fordulatu, száraz por keverésére alkalmas spirál keverővel felszerelt rozsdamentes acél reaktorba nitrogén atmoszférában. Miután a reaktort  $40^\circ\text{C}$ -ra

felmelegítjük, 4 millimól triizobutil-alumíniumot és 12,5 millimól kloroformot adagolunk be, majd 0,1 millimól vanádiumnak megfelelő, fentiek szerint előállított prepolimert. Ezután 250 ml normál körülmények között mért hidrogént vezetünk be, majd 60/40 arányban kevert etilén:propilén keveréket adagolunk úgy, hogy 0,5 MPa össznyomást kapjunk. Az etilén és propilén keveréket a reakció idején adagoljuk a reaktorba azért, hogy az össznyomást állandónak tartsuk. 6 óra kopolimerizálás után 680 g gömbszemcsés kopolimerport nyerünk a következő jellemzőkkel:

- vanádium tartalom: 10 milliomod rész (p.p.m)
- MI5/190:0,3 g/10 perc
- etilénszármazék tartalom: 50 %
- kristályosodás mértéke: 1 %.
- $D_m$ : 280 mikron
- $D_m/D_n$ : 1,9
- a kopolimer MI5/190 190 °C-on és 5 kg terhelésnél meghatározott folyási mutatószáma esetén.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás Ziegler-Natta típusu, vanádium vegyület tartalmu katalizátor előállítására, amelyben a vanádiumot redukációs folyamatban magnézium-klorid hordozóra csapatjuk le, azzal j e l l e m e z v e , hogy a folyamat a következő lépésekből áll:

- (1) folyékony szénhidrogénben összehozunk 80-99,5 mól% gyakorlatilag bármilyen Mg-C kötést tartalmazó vegyülettől mentes, magnézium-diklorid
  - (i) és 0,5-20 mól% elektrondonor, könnyen kötött hidrogéntől mentes ( $D_1$ ), vegyületet
  - (ii) tartalmazó hordozót, amely gömb szemcsés szerkezetű,  $D_m$  10-100 mikron tömegszerinti átlagos átmérőjű és olyan szemcseméret eloszlásu, hogy a szemcsék  $D_m$  és a szám szerinti átlagos átmérő,  $D_n$ , aránya nem nagyobb 3-nál, egymás után legalább egy elektron-donor, gyengén kötött hidrogént tartalmazó, ( $D_2$ ) vegyülettel, és azután legalább egy, a vanádium vegyület redukálására képes, szerves fém vegyülettel,
- (2) majd az első lépésből származó szilárd anyagot folyékony szénhidrogénnel mossuk, és
- (3) a mosott szilárd anyagot összehozzuk egy vagy több X halogénatomokat vagy  $OR^1$  alkoxi-gyököket tartalmazó

vanádiumvegyületekkel, amelyek oldódnak folyékony szénhidrogénben, az X halogén atomok, valamint az  $OR^1$  alkoxi gyökök pedig egyazon vagy különböző vanádium atomokhoz kötődnek.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a ( $D_1$ ) elektron-donor vegyületet éterek, tioéterek, karboxilsav észterek, szulfonátok, szulfoxidok, terciér foszfinok, foszforamidok, terciér aminok és szekunder amidok közül választjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a ( $D_2$ ) elektron-donor vegyületet alkoholok, fenolok, primer vagy szekunder foszfinok, primer vagy szekunder aminok és karboxilsavak közül választjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 0,1 - 2 mólnál kevesebb  $D_2$  vegyületet használtunk a hordozó minden mól magnéziumához.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szerves fém vegyületet szerves alumínium, szerves magnézium és szerves cink vegyületek közül választottuk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 0,1-2 mól szerves fém vegyületet használtunk a hordozó minden mól magnéziumához.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vanádium vegyület(ek) tartalmaz X halogén atomokat, és  $OR^1$  alkoxi gyököt  $X/OR^1:0,05-20$  mólarányban.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vanádium vegyület(ek) megfelel a következő két képlet egyikének:



amelyekben  $R^1$  1-12 szénatomos alkil gyököt jelent, X egy halogén atomot m egy egész vagy egy tört 0,2-3,8 közötti szám és n is egy egész vagy egy tört 0,14-2,85 közötti szám.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 0,05-2 mól vanádium vegyületet vagy vegyületeket használtunk a hordozó minden mól magnéziumához.

10. Az 1. igénypont szerinti előállított katalizátort használtunk polietilén, etilén és 3-12 szénatomos alfa-olefin kopolimerek, és propilén, etilén és/vagy 1-butén, és tetszőlegesen egy nem konjugált dién kopolimerek előállítására.

A meghatalmazott

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.  
TELEFON: 183-3733

30 oldal ábr. nélkül

me'