



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

216 545 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 01153
(22) A bejelentés napja: 1994. 11. 04.
(30) Elsőbbségi adatok:
934917 1993. 11. 05. FI
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/FI 94/00499
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/12622

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 4/602

C 08 F 4/02

C 08 F 10/00

(40) A közzététel napja: 1997. 04. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 07. 28.

(72) Feltalálók:

Andell, Ove, Helsinki (FI)
Kallio, Kalle, Vanhakylä (FI)
Knuuttila, Hilikka, Porvoo (FI)
Palmqvist, Ulf, Porvoo (FI)

(73) Szabadalmas:

Borealis Holding A/S, Lyngby (DK)

(74) Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Eljárás hordozós metallocén/alumoxán olefinpolimerizációs katalizátorok és e katalizátor alkalmazásával polietilén előállítására

KIVONAT

A találmány katalizátor előállítására vonatkozik, ahol hordozóként a Hubbard-táblázat 2A, 3B vagy 4 csoportjabeli fém pórusos oxidját alkalmazzák, ezt egy átmenetifém heterociklopentadienil halogenidje és egy lineáris vagy gyűrűs alumoxán reakcióterméke szerves

oldószeres oldatának a pórusos hordozó pórustérfogatát meg nem haladó mennyiségével impregnálják.

A találmány kiterjed nagy ömledéksűrűségű polietilénre a fenti katalizátorral történő előállítására.

A találmány tárgya új eljárás metallocén/aluminoxán olefinpolimerizációs katalizátor előállítására, valamint legalább 280 kg/m³ ömledéksűrűségű polietilénnek a találmány szerinti eljárással készült katalizálással történő előállítására.

Alfa-olefineket, így az etilént is régóta polimerizálják (homo- vagy kopolimerizálják) olyan heterogén katalizátorrendszerrel, amely egy átmenetifém-alapú katalizátorkomponensből és egy alkil-alumínium-alapú katalizátorból áll. Megfigyelték, hogy azok a homogén vagy hordozós katalizátorrendszerek, amelyeknek katalizátorkomponense metallocénvegyületekből, mint például bisz(ciklopentadienil)-titan-dialkilből vagy bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-alkenilből, vagy azok kloridjaiból, alumoxánból, vagy azok aktivátoraként alkalmazott ionos aktivátorból áll, szintén alkalmazhatók etilénpolimerizációjában.

A metallocénkatalizátorok alkalmazása során közismert probléma a kialakuló polimer anyag rossz morfológiája; ez különösen az ömledék alacsony sűrűségében jelentkezik, valamint, hogy a polimer nem homogén. Az úgynevezett „hasonmás” jelenségnek a polimerizációban való alkalmazása óta, azaz a kialakuló polimer részecskék morfológiája hasonló lesz azok előállítása során alkalmazott katalizátorok morfológiájához, ezt a problémát csak a polimerizáció során alkalmazott katalizátormorfológiájának fejlesztésével lehet megoldani.

A DE 2608863 szabadalmi közzétételi irat egy katalizátorrendszer, etilénpolimerizációjára való alkalmazását ismerteti, amely bisz(ciklopentadienil)-titan-dialkilből, alumínium-trialkilből és vízből áll. A DE 26008933 szabadalmi közzétételi irat egy etilénpolimerizációs katalizátorrendszert ismertet, amely (Cp)_nZrY_{4-n} általános képletű cirkonocénekből, egy alumínium-trialkil-kokatalizátorból és vízből áll. A képletben Cp jelentése ciklopentadienil, n jelentése 1–4 közötti szám, Y jelentése R, CH₂AlR₂, CH₂CH₂AlR₂ vagy CH₂CH(AlR₂)₂, R jelentése alkilcsoport vagy fém-alkil-csoport.

Az EP 35242 szabadalmi bejelentés etilénpolimerek és ataktikus propilénpolimerek előállítási eljárását ismerteti. Az eljárást olyan Ziegler-Natta-katalizátor jelenlétében végzik, amely (1) egy (Cp)_nMY_{4-n} általános képletű ciklopentadienilből és aktivátorként szolgáló alumoxánból áll és a képletben Cp és n jelentése a fentiekkel azonos, M egy átmenetifém, előnyösen cirkónium, Y lehet hidrogénatom, C₁–C₅ alkil- vagy fém-alkil-csoport, vagy egy CH₂AlR₂, egy CH₂CH₂AlR₂, vagy egy CH₂CH(AlR₂)₂ általános képletű csoport, ahol R jelentése C₁–C₅ alkil- vagy fém-alkil-csoport.

Például az EP 69951 szabadalmi bejelentésben és az US 4404344 számú szabadalmi leírásban olyan homogén katalizátorrendszereket ismertetnek, amelyekben metallocéneket vagy alumoxánokat alkalmaznak. A technika állása szerint jól ismert a metallocénkatalizátor felvitele hordozóra. A DE 3240382C2 dokumentum egy olyan, alumoxánt és egy ciklopentadienil-titan- vagy -cirkónium-vegyületet tartalmazó katalizátort ismertet, amelyet szárított szervesen töltőanyagra visznek fel. A töltőanyag bármilyen szervesen anyag lehet, úgymint szilikát, kvarc és alumínium-oxid. Továbbá felesleges mennyiségű ol-

dószert alkalmaznak és a feltalálónak az a célja, hogy töltőanyagot juttassanak a polimerbe. Szintén metallocénkatalizátorok részére ismertetnek hordozók alkalmazását az EP 0037894B1 szabadalmi leírásban.

5 Az FI 862625 közzétételi iratban eljárást ismertetnek hordozós katalizátor előállítására olefinpolimerizálás céljára, amely eljárásban alumoxán inert szénhidrogénes oldatát és a periódusos táblázat 4A, 5A vagy 6A csoportjába tartozó fémek egy metallocénjét adják a hordozó inert szénhidrogén oldószeres szuszpenziójához.

10 Az EP 279863 leírásban alfa-olefinek polimerizálásához való katalizátor szuszpenziós eljárással történő előállítását ismertetik. Az így kapott katalizátort, annak felületére olefint polimerizálva, egy további végső kezelésnek vetik alá. Ez utal arra, hogy ezzel az úgynevezett prepolimerizálással az eredeti katalizátor gyenge morfológiájának továbbfejlesztésére tettek kísérletet.

Az US 5017665 leírásban egy, az etilén és az 1,4-hexadién kopolimerizálására alkalmas katalizátort ismertetnek. A katalizátort úgy állítják elő, hogy 330 ml 10 tömeg%-os toluolos alumoxán oldatot adnak 800 g kvarcliszthez (Davison 948). Ezután további 250 ml toluolt adnak az alumoxánnal kezelt kvarcliszthez, amely után 400 ml toluolban szuszpendált 2,5 g bisz(indenil)-cirkónium-dikloridot adnak a kapott szuszpenzióhoz. Végül a kezelt hordozót megszáritják. Az említett szabadalmi publikáció I táblázata bemutatja, hogy a kapott katalizátoraktivitása nem túl jó; 1 g/óra katalizátor adagolási sebességgel csak megközelítőleg 100 g polietilént lehet előállítani óránként, amely a gyakorlati célokra nagyon alacsony aktivitás.

Az EP 347129 és US 5001205 szabadalmi leírások egy kvarcliszt hordozós bisz(ciklopentadienil)-cirkónium alumoxán katalizátor előállítását ismertetik, amely eljárásban 30 ml metil-alumoxán toluolos oldatát öntötték 15 g szilikagélre, amelyet megszáritottak. Ezután bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid toluolos oldatát adagolták cseppekben az említett alumoxánnal kezelt szilikagél 2 g-jához, majd további kis mennyiségű toluolt adagoltak, hogy iszap alakuljon ki. Végül az iszapot megszáritották és így olyan hordozós katalizátort nyertek, amely cirkóniumtartalma megközelítőleg 0,5 tömeg%. A tényleges polimerizáció előtt a katalizátoron prepolimerizációval bevonatot képeztek. Így ezen publikációk katalizátorait ugyancsak prepolimerizálták, és ez arra utal, hogy az eredeti katalizátor gyenge morfológiájának továbbfejlesztésére tettek kísérletet.

A CA 1268753 szabadalmi leírás metallocéneknél a hordozóhoz való kötődését ismerteti, de ebben a publikációban nem alakították ki a hordozón metallocén és alumoxán reakciótermékét; az alumoxán hagyományos kokatalizátorként szolgált.

Az US 5240894 leírás egy hordozós metallocén/alumoxán katalizátorrendszer előállítását ismerteti, amely eljárásban először metallocén/alumoxán reakcióelegyét alakítják ki, az oldathoz porózus hordozót adagolnak, az oldószert párologtatással eltávolítják és a kialakított katalizátor prekursorát lehetőleg prepolimerizációnak vetik alá. Annak ellenére, hogy a leírás a hordozónak metallocén és alumoxán egy reakciótermékével történő

összekeverését javasolja, a prepolimerizálás igénye a katalizátor hiányos morfológiájára utal. Az US publikációban leírt eljárás azzal jellemezhető, hogy az oldószer a hordozó pórustérfogatához viszonyítva feleslegben alkalmazják. Ebben az esetben a katalizátorkomponensek abszorpciója egy hatékony elpárolgatatási lépést tesz szükségessé, amely esetben a fentiekben említett komponensek a kicsapatás során hajlamosak inkább a hordozó felületén felhalmozódni, mint a pórusok belsejében egyenletesen adszorbeálódni. Ez az iszapképzési módszer tipikus a technika állása szerint.

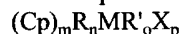
A megelőző szabadalmi irodalom szerint a hordozós metallocén-alumoxán katalizátorok előállítására általánosan alkalmazott módszerek közül a legáltalánosabbak az úgynevezett iszapos (vagy szuszpenziós) eljárások, amelyekben egy inert hordozóval egy inert szénhidrogénben, mint például pentánban, heptánban vagy toluolban, iszapot képeznek. A metallocén és alumoxán katalizátorkomponenseket adják ehhez az iszaphoz. Néhány esetben a hordozót elkülönítve kezelik metallocén oldattal és ugyancsak elkülönítve kezelik alumoxán oldattal. Ezt követően az inert szénhidrogént magas hőmérséklet és/vagy vákuum segítségével elpárolgattatják. Az így kapott termék egy olyan katalizátor, amelyben az aktív komponensek kötődnek a hordozóhoz. A fentiekből ítélve továbbra is fennáll a katalizátor gyenge morfológiájának, a hordozón lévő anyag egyenletlen eloszlásának és így a polimer részecskék szintén gyenge minőségének, valamint az alacsony katalizátoraktivitásnak a problémája.

A találmányunk célja a lehető legjobb aktivitású, hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor biztosítása. A találmányunk szintén célja elérni a lehető legjobb katalizátormorfológiát, továbbá jó morfológiát adni a képződő olefinpolimernek. További célunk egy olyan hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor biztosítása, amelyben a katalizátor aktív komponensei a hordozó részecskéin egyenletesen oszlanak el. Különösen célja a találmányunknak egy olyan hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor előállítása, amely rendelkezik a fenti jó tulajdonságokkal és egy átmenetifém metallocénen, egy aktivátoron és egy porózus hordozón alapszik. Továbbá, az olefinpolimerizációs katalizátor előállítási eljárásának egyszerűnek, hatékonynak és gazdaságosnak kell lennie.

A fenti célokat a hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor előállításának új eljárásával valósítjuk meg. Az eljárás megvalósítása során a korábbinál aktívabb és jobb minőségű hordozós, olefinpolimerizációs katalizátort kapunk. Az eljárás a következő lépésekből áll:

1) katalizátorhordozóként valamely, a Hubbard-féle periódusos táblázat 2(A), 3(B) vagy 4 csoportjába tartozó elem szerves oxidját tartalmazó, 0,9–3,5 ml/g pórustérfogatú pórusos terméket alkalmazunk, és

2.1.1) egy I általános képletű metallocén

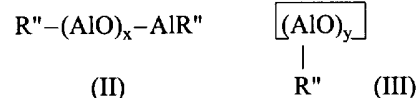


– ahol Cp jelentése ismert helyettesítetlen vagy helyettesített vagy kondenzált gyűrűs homo- vagy heterociklopentadienilcsoport, előnyösen ciklopentadienil- vagy indenilcsoport; R jelentése 1–4 szén-

atomos összekötő alkilcsoport két Cp gyűrű között; M jelentése átmenetifém-atom a periódusos táblázat 4A, 5A vagy 6A csoportjából; X jelentése halogénatom; m=1, 2 vagy 3; n=0 vagy 1; o=0–3; p=0–3, és az m+n+p összege egyezik az M átmenetifém-atom oxidációs fokának számával – és 2.1.2) egy II általános képletű lineáris és/vagy egy III általános képletű gyűrűs alumoxán vegyület

5

10



– ahol x=1–40, y=1–40 és R'' jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport –

15

2) reakciótermékét feloldjuk

2.2) valamely, a reakciótermék oldására képes szerves oldószerben; majd

20

3) a fenti 1) pórusos hordozót impregnáljuk a 2) reakciótermék oldatának olyan mennyiségével, amely nem haladja meg a pórusos hordozó összes pórustérfogatát és az impregnálásra alkalmazott oldatban

25

2) reakcióterméket olyan mennyiségben oldjuk, hogy az átmenetifém koncentrációja cirkóniumban kifejezve 0,2–2,0 t%, és az alumoxánnak a metallocénhez viszonyított molaránya, alumínium és átmenetifém atomarányban kifejezve 100:1 és 1:1 között legyen, majd

30

4) a 2) reakciótermék oldatával telített pórusú impregnált pórusos hordozót elkülönítjük;

35

4) kinyerjük az említett oldattal kitöltött pórusú impregnált porózus hordozót.

40

A találmányunk azon a felismerésen alapszik, hogy a fentiekben leírt korábbi technológia magában foglal egy hibát, nevezetesen a metallocént és az alumoxánt a hordozóhoz elkülönítetten és a hordozó iszapjához adagolják, vagy pedig a hordozót a metallocén/aktivátor reakciótermékébe merítik. Ezután az oldószer elpárolgattatják. A most kifejlesztett eljárásban a metallocént és az aktivátort először hagyjuk elreagálni egymással, hogy egy reakciótermék alakuljon ki. Ez a reakció jól követhető többek között a reakcióelegy színének megváltozásával. Ezután a porózus hordozót impregnáljuk a reakcióterméknek és az oldószernek legfeljebb a pórustérfogattal egyenlő mennyiségével.

45

A találmány szerinti eljárás jó eredményei számos jelenségnek köszönhetőek. Egyik magyarázat lehet, hogy a katalizátor aktív komponenseinek hozzáadása akár a katalizátorrészecskék híg iszapjához és/vagy külön oldatként, hogy érintkezzenek a katalizátorrészecskékkel, azzal a következménnyel jár, hogy a komponensek képtelenek lesznek vagy bediffundálni a katalizátorrészecskék kapilláris pórusaiba, vagy azokban egymással elreagálni. Egy másik probléma lehet, hogy az aktív katalizátorkomponensek a hordozórészecskék felületén kicsapódnak, mikor az oldószer elegendő mennyiségben elpárolgott, és ebben az esetben az aktív anyagoknak nincs elegendő idejük behatolni a hordozórészecskék belsejébe. Ez lehetséges például, mikor a hordozót a reakciótermék oldatába merítjük. Egy harmadik probléma, hogy a metallocén oldhatósága szén-

50

55

60

hidrogén oldószerben olyan alacsony (lévén szilárd anyag), hogy az nem lép kontaktusba a hordozó porózus felületével és így az alumoxánnal nem tud egy, a hordozót egyenletesen borító réteget kialakítani. Tekintet nélkül a találmányunk alapját képező elméletre, az alapvető elképzelés az, hogy először a metallocén és az alumoxán reakciótermékét állítjuk elő, majd a szilárd hordozót impregnáljuk a reakciótermékkel és egy oldószerrel együtt úgy, hogy a hordozó pórusai éppen hogy ki legyenek töltve.

Az olyan impregnálás a megoldás, amely nem vezet a hordozó lényeges agglomerizációjához, úgyhogy a hordozó még a kezelés után is száraz struktúrájú por marad.

A találmányunk másik előnye, hogy az rendkívül egyszerű és gyors előállítási eljárás. Miután az oldatot nem használjuk feleslegben, nincs szükség arra, hogy az oldószer nagy mennyiségét párologtassuk annak visszanyerésére, visszaforgatására, nincs szükség olyan lépésekre különösen az ipari termelésben, amely mind az időt, mind a katalizátor előállításának az árát megnövelné.

A találmány egy előnyös megvalósítása szerint a fentiekben említett 3) lépésben az oldatot olyan mennyiségben alkalmazzuk a hordozóhoz, hogy a teljes pórustérfogat ki legyen töltve a reakciótermékkel és az oldószerrel. A pórus ezen feltöltése maximálisan kiaknázza a hordozó pórusainak fizikai tulajdonságait. A pórusfeltöltéskor a metallocén és alumoxán reakciótermékét a hordozó pórustérfogatának megfelelő térfogatú mennyiségben adjuk az inert hordozóhoz. Ezáltal a hordozóban a pórusokat kitöltjük és a katalizátor szerkezete a katalizátor teljes egészében teljesen homogén lesz.

A 3) lépésben az érintkezés történhet például úgy, hogy a porózus hordozó pórustérfogatát teljesen impregnáljuk az oldószerrel, miután a hordozót a metallocén/alumoxán reakciótermékével hozzuk érintkezésbe, amely érintkezésbe lépve a pórusokban lévő oldószerrel, bediffundál a pórusokba. Azonban az az előnyös, ha a 3) lépésben:

3.1) olyan oldatot készítünk, amely az említett reakciótermékből és egy oldószerből áll, és

3.2) a porózus hordozót ezzel az oldattal impregnáljuk.

A találmány szerinti eljárás előnye jól megfigyelhető a különböző módon előállított katalizátorok összehasonlításakor. A hagyományos híg iszapos eljárással előállított katalizátormorfológiája nagyon rossz. Ezt megfigyelhetjük a kapott katalizátorrészecskék előnytelen alakjában és az aktív komponensek egyenlőtlen eloszlásában. Ezekből az következik, hogy a polimer részecskék morfológiája szintén nagyon rossz (az úgynevezett „hasonmás” jelenség), a reaktorban lévő műanyag ömledéksűrűsége (BD) alacsony, a részecskék méreteloszlása széles és a különböző részecskék különböző plasztikus tulajdonságokkal rendelkeznek (főleg a különböző molekulatömegben és a molekulatömeg eloszlásában).

Az az előnyös a találmány szerinti eljárás szempontjából, ha a metallocén/alumoxán reakciótermékét és az oldatot olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy az átme-

netifém koncentrációja a hordozóban, cirkóniumra számolva, megközelítőleg 0,2–2,0 tömeg%, előnyösen 0,6–1,6 tömeg% legyen. A találmány szerinti eljárásban szintén előnyös, ha az alumoxán és a metallocén mólaránya, az alumoxán aktivátor alumíniumatom és az átmenetifém atomarányaként számolva, 100:1–1:1 között, előnyösen 80:1–20:1 és a legelőnyösebben 50:1–25:1 között van.

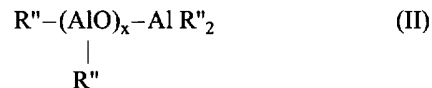
A találmány szerint a hordozós, olefinpolimerizációs katalizátort legalább egy metallocénvegyület alkalmazásával állítjuk elő. Metallocének a ciklopentadién fémvegyületei, különösen olyan, amelyhez a ciklopentadienil csoport π kötésen keresztül kapcsolódik. A találmányunkban legalább egy ilyen ciklopentadienilgyűrűt tartalmazó metallocéneket alkalmazunk. A metallocén fémkomponense a periódusos táblázat (Hubbard-féle) 4A, 5A és 6A, előnyösen 4A vagy 5A csoportjaiból származó valamelyik átmenetifém, mint például a titán, cirkónium, hafnium, króm vagy vanádium. A titán és a cirkónium különösen előnyös fém. A ciklopentadienilgyűrű lehet kondenzált is, például aromás vagy cikloalifás gyűrűvel. Másrésztől a ciklopentadienilgyűrű gyűrűatomja lehet heteroatom is. A találmányunkban alkalmazott metallocén tartalmazhat egy, kettő vagy három ciklopentadienilgyűrűt, de előnyösen két gyűrűt tartalmaz.

A találmány szerint a metallocén az I általános képletnek megfelelő vegyület

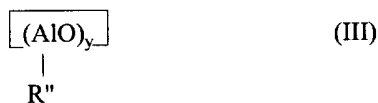


ahol Cp jelentése egy ismert telítetlen vagy telített és/vagy kondenzált homo- vagy heterociklopentadienil, R jelentése 2 Cp gyűrűhöz kapcsolódó 1–4 atomos csoport, M jelentése egy átmenetifém a 4A, 5A vagy 6A (Hubbard-féle) csoportból, R' jelentése 1–2 szénatomos hidrokárbil- vagy hidrokárbilcsoport és X jelentése halogénatom, valamint $m=1-3$, $n=0$ vagy 1, $o=0-3$, $p=0-3$ és az $m+n+p$ =az M átmenetifém oxidációs számával. Előnyös, ha a találmány szerinti eljárásban alkalmazott metallocén titanocén vagy cirkonocén vagy ezek keveréke, előnyösen cirkonocén. A találmányban felhasználható tipikus metallocének például a FI 862625 számú finn szabadalmi leírás 10–12. oldalán vannak felsorolva, amelyeket referenciaként alkalmazunk. Az alkalmazható metallocénekre példa a bisz(ciklopentadienil)-cirkóniumdiklorid, Cp_2ZrCl_2 és a bisz(indenil)-cirkóniumdiklorid, $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$.

Az eljárásban alkalmazott alumoxánok a metallocénnel aktív ionpárt alkotnak, azaz az átmenetifém pozitív töltést generálnak. Így a semleges metallocénvegyületet kationos metallocénkatalizátorra ionizálják, mint ahogy például az US 5242876 számú szabadalmi leírásban állítják. Az alumoxán vegyületek oligomer lineáris és/vagy ciklusos hidrokárbil-alumoxánokból állnak. A találmány egyik megvalósítása szerint az alumoxán egy II általános képletű lineáris vegyület



vagy egy III általános képletű ciklusos vegyület,



amely képletben x 1–40, előnyösen 10–20, az y 3–40, előnyösen 3–20 közötti érték és R'' jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport,

vagy a II és a III általános képletű vegyületek keveréke.

Az alumoxánokat úgy állíthatjuk elő, hogy alumínium-triálkillel vizet vagy hidrogénezett szervesen sőt érintkeztetünk, miáltal általában lineáris és ciklusos vegyületek keverékét kapjuk. A találmány szerinti eljárásban különösen előnyösen alkalmazható alumoxán a metil-alumoxán, MAO, azaz a II és/vagy III általános képletű vegyület, ahol R'' metilcsoport.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott hordozó lehet bármely porózus, előnyösen inert hordozó, úgymint szervesen por, például egy szervesen oxid vagy só. A gyakorlatban az alkalmazott hordozó előnyösen egy finomra őrölt szervesen oxid, úgymint a periódusos táblázat (Hubbard-féle) 2A, 3B vagy a 4 csoportjából valamelyik elem oxidja, a legelőnyösebben szilícium-dioxid, alumínium-oxid vagy ezek keveréke vagy ezek származéka. Más szervesen oxidok, amelyeket egyedül vagy szilícium-oxiddal, vagy szilícium-oxid-alumínium-oxiddal együtt alkalmazhatunk, a magnézium-oxid, titán-dioxid, cirkónium-oxid, alumínium-foszfát stb.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott hordozónak száraznak kell lennie. Általában a fém-oxid hordozók a felületükön szintén tartalmaznak hidroxilcsoportot, amelyek reagálhatnak a metallocénnel vagy az alumoxánnal. Az alkalmazás előtt a szervesen oxid hordozót dehidrálnak és lehetőleg dehidroxiláljuk. Az ilyen kezelés lehet vagy hőkezelés, vagy a hordozó felületi hidroxiljai és egy azokkal érintkezésbe kerülő reagens közötti reakció.

A hordozó hőkezelését végezhetjük vákuumban vagy egy 100–800 °C-os, előnyösen 200–600 °C-os száraz inert gázba történő szórással. A hordozót szintén alávethetjük egy kémiai kezelésnek, amelyben a felületi hidroxilokat reagáltathatjuk velük reagáló anyagokkal. Ilyen dehidroxiláló reagensekhez tartoznak a $SiCl_4$, a klór-szilánok, úgymint a trimetil-klór-szilán, más reaktív szilánok, úgymint a dimetil-amino-trimetil-szilán vagy hexametil-diszilán, alkil-aminok és alkil-alumínium-kloridok, mint a trietil-alumínium-, dietil-alumínium-klorid stb.

Találmányunk azon az ötleten alapszik, hogy először a metallocént és az alumoxánt elreagáltatjuk egymással és a reakciótermékből egy oldatot készítünk. A szilárd hordozót ezután impregnáljuk az oldattal, amely adszorbeálódik a hordozó mindegyik pórusában és hasadékában, miáltal a felület aktivált lesz. Találmányunkban porózus hordozó alatt olyan hordozót értünk, amely több folyadékot adszorbeál, mint egy teljesen sima felületű hordozó. A gyakorlatban nem feltétlenül szükséges olyan hordozó, amelyben a részecske térfogatának lényeges része a pórustérfogat; elegendő, hogy a hordozó általában képes legyen folyadékot adszorbeálni. Azonban előnyös az olyan hordozó használata,

amely megközelítőleg 0,9–3,5 ml/g pórustérfogattal rendelkezik. A találmányunk ez a célja a leírásunk elején lévő kinyilvánításunkból szintén következik.

A találmány szerinti eljárás 3) lépésében alkalmazott oldószer bármilyen oldószer lehet, amely képes a metallocént és az alumoxánt együtt hordozni és az azokból kialakuló reakcióterméket feloldani. Ilyen tipikus oldószerek lehetnek a különböző ásványi eredetű olajok és szénhidrogének, mint például a lineáris és ciklusos alkánok és az aromások. Különlegesen előnyös oldószerek közé tartoznak az aromások, vagyis a toluol. A gyakorlatban jártas szakember kísérletezéssel meg tudja határozni az optimális oldószermennyiséget, amellyel az átmenetifém koncentrációja a hordozóban, cirkóniumként számolva a fentiekben említett 0,2–2,0 tömeg%, előnyösen 0,6–1,6 tömeg%.

A találmány szerinti eljárás 2) lépésében olyan oldatot készítünk, amely tartalmazza a metallocént és az alumoxán reakciótermékét. Ezután a reakcióterméket, az oldószert és a hordozót érintkezésbe hozzuk. A reakciótermékkel és az oldószerral kialakított oldatot készíthetjük vagy úgy, hogy reagáltatjuk a metallocént és az alumoxánt és a kapott reakcióterméket feloldjuk az oldószerben, vagy úgy, hogy a metallocént és az alumoxán különálló oldatait és/vagy híg iszapjait öntjük össze, vagy úgy, hogy a metallocént és az alumoxánt ugyanabba az oldószerbe adjuk, ahol azok egymással reagálnak. A metallocént és az alumoxán reakció-hőmérséklete vagy az oldat előállításának hőmérséklete változóan széles határok között változhat, például 0–100 °C között. Egy előnyös hőmérséklet a szobahőmérséklet körüli. A reakcióidő változóan széles, 30 perc és 20 óra közötti határon belül változhat, de előnyös a reakciót egy óráig fenntartani. Mivel a metallocént és az alumoxán általában nagyon érzékeny a levegő oxigénjére és nedvességére, ezért meg kell védenünk, hogy lejátszódjék a reakció, és az oldatkészítést inertgáz-atmoszférában, mint például nitrogénatmoszférában kell végeznünk. A kapott metallocént és alumoxán reakciótermékét vagy annak oldatát oxigénmentes, száraz térben kell tárolnunk.

A katalizátort bármely reakcióedényben készíthetjük feltéve, hogy megfelelően jó keveréssel látjuk el, abból a célból, hogy a komponenseket egyenletesen oszlassuk el a hordozón belül. Az előnyös reaktortípusok közé tartozik az úgynevezett forgatható (pivotable) többcélú reaktor, amelyben a reaktor helyzete változtatható, vagy a hagyományos reaktor, amelyet egy megfelelő keverőeszközzel szereltünk fel.

A fentiekben ismertetett eljáráson kívül a találmány tárgya még a hordozós, polimerizációs katalizátor előállítási eljárása is. Miután a kémiai összetételt és az ilyen katalizátor fizikai szerkezetét nagyon nehéz leírni, ezért a legjobb, ha a katalizátort annak fentiekben leírt előállítási eljárásával határozzuk meg. A fentiekben megadott specifikáció alapján kijelenthetjük, hogy a találmány szerinti hordozós, polimerizációs katalizátor abban tér el a korábbi, metallocénnel és egy aktivátoron alapuló hordozós katalizátoroktól, hogy a hordozó pórusai teljesebben és egyenletesebben lesznek kitöltve a

metalloccén és alumoxán katalitikusan aktív reakciótermékével.

Minden esetben világos, hogy amennyiben a komponenseket elkülönítetten hozzuk érintkezésbe a hordozóval, vagy ha a hordozót a reakciótermék oldatába merítjük, a metalloccén és az alumoxán közötti reakció nem lesz ugyanaz a katalizátorrészecskék különböző részein. Az is világos, hogy a katalizátorrészecskék külső részein a reakció különbözik majd annak belső részében lezajló reakciótól. A katalizátorrészecskéknek ezt a rétegződött minőségét a SEM-EDS módszerrel lehet a legjobban megfigyelni, amely módszerben a fémkoncentrációt a katalizátorrészecskék keresztmetszetében mérjük.

Továbbá az említett katalizátoron és annak előállítás eljárásán kívül a találmánynak szintén tárgya a katalizátor alkalmazása olefinok, előnyösen etilén és/vagy propilén homo- és kopolimerizációjára. Komonomerként C₂-C₂₀ szénatomszámú olefinokat, diéneket vagy ciklusos olefinokat vagy hasonlókat használhatunk.

A jelenlegi katalizátorok legjobb tulajdonsága, hogy képesek nagy ömledéksűrűségű polietilén előállítására. A találmány egy előnyös megvalósításában etilén szuszpenzióban polimerizálunk egy olyan hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor jelenlétében, amelyet a következők szerint állítunk elő:

- 1) a periódusos táblázat (Hubbard-féle) 2(A), 3(B) és 4 csoportjaiból választott valamelyik elem szervesetlen oxidját tartalmazó porózus hordozót alkalmazunk,
- 2) egy olyan oldatot készítünk, amely tartalmazza

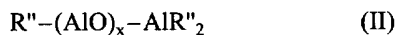
- 2.1) a reakciótermékét

2.1.1) egy I általános képletű metalloccénnek,

$$(Cp)_m R_n MR'_o X_p \quad (I)$$

amely képletben Cp egy ismert telítetlen vagy telített és/vagy fuzionált homo- vagy heterociklopentadienil, R jelentése két Cp gyűrűhöz kapcsolódó 1-4 szénatomos csoport, M egy átmenetifém a 4A, 5A vagy 6A csoportból, R' jelentése 1-20 szénatomos hidrokarbil- vagy hidrokarboxilcsoport, X jelentése halogénatom és ahol m=1-3, n=0 vagy 1, o=0-3, p=0-3 és az m+n+p egyenlő az M oxidációs számával és

2.1.2) egy II általános képletű lineáris alumoxán vegyületnek



és/vagy egy III általános képletű ciklusos alumoxán vegyületnek



és amely II és III általános képletben az x egy 1-40, az y egy 3-40 közötti szám, R'' jelentése egy 1-20 szénatomos alkilcsoport és

- 2.2) az oldat tartalmaz egy, a reakcióterméket oldani képes oldószert,
- 3) a porózus hordozót a porózus hordozó teljes pórustérfogatánál nem nagyobb mennyiségű oldattal impregnáljuk és
- 4) kinyerjük az említett oldattal kitöltött porusú, impregnált porózus hordozót.

Ezzel az eljárással a hagyományos iszapos (szuszpenziós) polimerizációs polietilén sűrűségénél háromszor nagyobb polietilén-ömledéksűrűséget is elérhetünk. A 2-5. találmány szerinti kiviteli példákat hasonlítjuk össze az 1. és 6. hagyományos technikával kivitelezett példákkal. A találmány szerinti eljárásban 280 kg/m³, előnyösen 300 kg/m³ ömledéksűrűségű polietilént állítunk elő.

- 10 Az etilén szuszpenziós polimerizációját előnyösen szénhidrogénes közegben, legelőnyösebben pentánban hajtjuk végre.

Az alábbi kiviteli példákkal találmányunkat csak illusztrálni szándékozunk.

- 15 *1. példa*

Ciklopentadienil-cirkónium-klorid/MAO szuszpenzió

A katalizátor készítése:

- 50 MAO 11,07 ml 10 tömeg%-os oldatát készítettük el, amelyhez 0,138 g Cp₂ZrCl₂-t adtunk. Az oldatot addig kevertük, amíg a ciklopentadienil-cirkónium-vegyület feloldódott. A komplex oldatához 3 g GRACE 955W, 1,5-1,7 ml/g pórustérfogatú, valamint a víz és a felületi hidroxilok eltávolítása miatt 600 °C-on 10 órán keresztül kalcinált szilícium-dioxidot adtunk.
- 25 A keveréket 8 órán át kevertettük, miután a toluolt ledesztilláltuk róla.

A katalizátor polimerizációja:

- 30 A katalizátort 70 °C-os pentános iszapban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa (10 bar) és a felhasznált hidrogén mennyisége 175 ml/10⁵ Pa H₂ (ml/l bar H₂) volt. A tesztpolimerizációban 277 mg katalizátort használtunk fel. Egy óra után az etilén betáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával a polimerizációt leállítottuk. A reakció kitermelése 50 g polietilén volt, amely 360 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

- 35 A polimer ömledéksűrűsége 100 kg/m³, MFR₂=16, MFR₅=60, MFR_{5/2}=3 volt.

- 40 *2. példa*

Ciklopentadienil-cirkónium-klorid/MAO száraz keverék

A katalizátor készítése:

- 45 1 g 500 °C-on kalcinált, GRACE 955W szilíciumdioxidot tettünk üveglombikba, inertgáz-atmoszféra, például száraz és oxigénmentes argon vagy nitrogén alatt. 1,5 ml frissen készített Cp₂ZrCr₂/MAO komplex oldatát adtuk csepegtetve a szilícium-dioxidhoz úgy, hogy a Zr koncentrációja 1 tömeg% legyen a hordozón és az Al/Zr=50. Ezután a felesleges toluolt nitrogénáramban ledesztilláltuk.

- 50 *A katalizátor polimerizációja:*

- 55 A katalizátort 70 °C-os pentános iszapban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa (10 bar) és a felhasznált hidrogén mennyisége 1550 ml/10⁵ Pa H₂ (ml/l bar H₂) volt. A tesztpolimerizációban 73 mg katalizátort használtunk fel. Egy óra után az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával a polimerizációt leállítottuk. A reakció kitermelése 22 g polie-

tilén volt, amely 300 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

A polimer ömledéksűrűsége 300 kg/m³, Mw=5500 g mol⁻¹, a polidiszperzitás 3,1, az MFR₂⇒300, a FRR_{21/2}=nem volt mérhető. Ebből a példából megfigyelhetjük, hogy az 1. példában ismertetett iszapos eljárással készülttel szemben a polimer ömledéksűrűsége (BD=bulk density) számottevően megnövekedett.

3. példa

Biszindenil-cirkónium-klorid/MAO száraz keverék

A katalizátor készítése:

1 g 500 °C-on kalcinált, GRACE 955W szilícium-dioxidot tettünk üveglombikba, inertgáz-atmoszféra, például száraz és oxigénmentes argon vagy nitrogén alatt. 1,5 ml frissen készített Ind₂ZrCr₂/MAO komplex oldatát adtuk csepegtetve a szilícium-dioxidhoz úgy, hogy a Zr koncentrációja 1 tömeg% legyen a hordozón és az Al/Zr=50. Ezután a felesleges toluolt nitrogénáramban ledesztilláltuk.

A katalizátor polimerizációja:

A katalizátort 70 °C-os pentános iszapban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa (10 bar) és a felhasznált hidrogén mennyisége 1550 ml/10⁵ Pa H₂ (ml/1 bar H₂) volt. A tesztpolimerizációban 85 mg katalizátort használtunk fel. Egy óra után az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával a polimerizációt leállítottuk. A reakció kitermelése 378 g polietilén volt, amely 4100 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

A polimer ömledéksűrűsége 280 kg/m³, Mw=192000 g mol⁻¹, a polidiszperzitás 8,4, az MFR₂₁=8,0, az MFR₂=0,3, az FRR_{21/2}=26,7 volt.

4. példa

Biszindenil-cirkónium-klorid/MAO száraz keverék

(nagy töltetméretben)

A katalizátor készítése:

1000 g, a felesleges OH-csoportok eltávolítására 500 °C-on kalcinált, GRACE 955 szilícium-dioxidot tettünk egy katalizátorszintézis-reaktorba. 1500 ml frissen elkészített Ind₂ZrCr₂/MAO komplex oldatát adtuk csepegtetve a szilícium-dioxidhoz úgy, hogy a Zr koncentrációja 1 tömeg% legyen a hordozón és az Al/Zr=50. Mikor az összes komplexet hozzáadtuk a hordozóhoz, nitrogénáramban, szobahőmérsékleten azonnal elkezdtük a toluol ledesztillálását.

A katalizátor polimerizációja:

A katalizátort 70 °C-os pentános iszapban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa (10 bar) és a felhasznált hidrogén mennyisége 1500 ml/10⁵ Pa H₂ (ml/1 bar H₂) volt. A tesztpolimerizációban 71 mg katalizátort használtunk fel. Egy óra után az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával a polimerizációt leállítottuk. A katalizátormennyiség 71 mg és a polietilén kitermelése 468 g volt, amely 6600 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

A polimer ömledéksűrűsége 300 kg/m³, az MFR₂=0,2, az MFR₂₁=3,6 volt.

5

5. példa

Ciklopentadienil-cirkónium-klorid/MAO pórustöltés (nagy töltetméretben)

A katalizátor készítése:

1090 g, a felesleges OH-csoportok eltávolítására 600 °C-on kalcinált, GRACE 955 szilícium-dioxidot (pórustérfogat=P. V.=1,5–1,7 ml/g) tettünk egy katalizátorszintézis-reaktorba. 1,5 l frissen elkészített Cp₂ZrCl₂/MAO komplex oldatát adtuk csepegtetve a szilícium-dioxidhoz úgy, hogy a Zr koncentrációja 1 tömeg% legyen a hordozón és az Al/Zr=25. Mikor az összes komplexet hozzáadtuk a hordozóhoz, nitrogénáramban, szobahőmérsékleten azonnal elkezdtük a toluol ledesztillálását.

15

A katalizátor polimerizációja:

A katalizátort 70 °C-os pentános iszapban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa (10 bar) és a felhasznált hidrogén mennyisége 105 ml/10⁵ Pa H₂ (ml/1 bar H₂) volt. A tesztpolimerizációban 296 mg katalizátort használtunk fel. Egy óra után az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával a polimerizációt leállítottuk. A reakció kitermelése 79 g polietilén volt, amely 270 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

20

25

A polimer analízise:

A polimer ömledéksűrűsége 280 kg/m³, az MFR₅=89,7, MFR₂=33,0, az MFR₂₁=2,7 volt.

30

6. példa

Ciklopentadienil-cirkónium-klorid/MAO szuszpenzió (nagy töltetméretben)

A katalizátor készítése:

1000 g, 600 °C-on kalcinált GRACE 955W szilícium-dioxidot (P. V.=1,5–1,7 ml/g) helyeztünk egy katalizátorszintézis-reaktorba. MAO 10 tömeg%-os, toluolos oldatából 3750 ml-t adtunk a szilícium-dioxidra. A keveréket egy éjszakán át kevertettük, majd a toluolt ledesztilláltuk. Mikor a termék száraz lett, 13 g Cp₂ZrCl₂-ot tartalmazó toluolos oldatból 1450 ml-t adtunk hozzá. Ezután a felesleges toluolt ledesztilláltuk, és ezzel a katalizátor kész volt.

40

45

A katalizátor polimerizációja:

A katalizátort 70 °C-on pentános híg iszapban (szuszpenzió) polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása 10 · 10⁵ Pa és a felhasznált hidrogén 175 ml/10⁵ Pa H₂ volt. A felhasznált katalizátor mennyisége 222 mg volt. 1 óra 52 perc után a polimerizációt az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával leállítottuk. A reakciókitermelés 110 g polietilén volt, amely 247 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

50

55

A polimer analízise:

A polimer ömledéksűrűsége 100 kg/m³ volt. A példában elért ömledéksűrűség összehasonlítása az előző példában elért ömledéksűrűséggel ismét azt mutatja, hogy az iszapos eljárással készült polimer morfológiája rossz.

60

7. példa

Fluidizált ágyas, félüzemi kísérlet, szárazon kevert katalizátor

A katalizátor készítése: Az 5. példa szerint.

A katalizátor polimerizációja:

Az 5. példa szerint készített katalizátort fluidizált ágyas, gázfázisú reaktorban vizsgáltuk. A reaktor-hőmérséklet 80 °C, az etilén parciális nyomása $13 \cdot 10^5$ Pa (13 bar), valamint a termelékenység 10 kgPE/óra volt.

A polimer analízise:

$MFR_{21}=15,8$, $MFR_2=0,52$, $FRR_{21/2}=29,2$, sűrűség=0,9545, hamutartalom 940 ppm, ömledéksűrűség 530 kg/m³. Polimer részecskeeloszlása: lásd 1. ábra. Polimer Mw-részecskeméret összefüggés: lásd 2. ábra. Polidiszperzitás-részecskeméret összefüggés: lásd 3. ábra.

8. példa

Fluidizált ágyas, félüzemi kísérlet, szuszpenzióban előállított katalizátor

A katalizátor készítése: 6. példa szerint.

A katalizátor polimerizációja:

A 6. példa szerint készített katalizátort egy fluidizált ágyas gázfázisú reaktorban vizsgáltuk. A reaktor-hőmérséklet 80 °C, az etilén parciális nyomása $11 \cdot 10^5$ Pa (11 bar), valamint a termelékenység 3–7 kgPE/óra volt.

A polimer analízise:

$MFR_{21}=300-900$, $MFR_2=2-7$, $FRR_{21/2}=150$, sűrűség=0,963, hamutartalom 185 ppm, ömledéksűrűség 530 kg/m³. Polimer részecskeeloszlása: lásd 4. ábra. Polimer Mw-részecskeméret összefüggés: lásd 5. ábra. Polidiszperzitás-részecskeméret összefüggés: lásd 6. ábra.

Összehasonlító 9. példa:

Szuszpenziós előállítás

A katalizátor előállítása:

1. g GRACE 955W szilícium-dioxidra

(P. V.=1,5–1,7 ml/g), amelyet a felesleges –OH-csoportok eltávolítására 800 °C-on kalcináltunk, 10 tömeg%-os MAO toluolos oldatának 3,4 ml-ét keverjük. Ezt az elegyet 65 °C-on 1 órán át kevertetjük. Ezután metallocén [bisz(n-butyl-ciklopentadienil)ZrCl₂] és toluol keverékét adjuk a reaktorba és 65 °C-on 30 percig hagyjuk reagálni. A katalizátort ezután nitrogénatmoszféra alatt szárítjuk.

A katalizátor analízise:

A katalizátorrészecskék SEM (Scanning Electron Microscope) felvétele inhomogén részecske szerkezetet mutat sok finomszemcsével. Az egyes katalizátorrészecskék úgy tűnnek, hogy a részecskefelületen néhány kristályhoz hasonló tartalmazznak. Ezek a kristályok nyilván kristályosodott MAO/metallocén szerkezetek.

A katalizátor polimerizációja:

A katalizátort egy 3L autoklávban 70 °C-os pentános szuszpenzióban polimerizáltuk. Az etilén par-

ciális nyomása $10 \cdot 10^5$ Pa és a felhasznált hidrogén 1550 ml/10⁵ Pa H₂ volt. A kísérleti polimerizációban felhasznált katalizátor mennyisége 76 mg volt. 60 perc polimerizáció után a polimerizációt az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával leállítottuk. A reakciókitermelés 323 g polietilén volt, amely 4250 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

10 A polimer ömledéksűrűsége 147 kg/m³, az $MFR_2=2,73$, az $MFR_{21}=76,5$ volt. A polimer szitaeloszlása: lásd 7. ábra.

A katalizátorral kialakított polimerről szintén vetünk fel SEM felvételeket. A polimer inhomogenitása nagyon tisztán megfigyelhető. A polimerrészecske-szerkezet nagyon porózus és a részecske morfológiája nagyon rossz.

10. példa

Pórust kitöltő módszer

A katalizátor előállítása:

1143 g, a felesleges –OH-csoportok eltávolítására 600 °C-on kalcinált, GRACE 955W szilícium-dioxidot (pórustérfogat=P. V.=1,5–1,7 ml/g) tettünk egy katalizátorszintézis-reaktorba. 1700 ml frissen elkészített n-butyl-ciklopentadienil-ZrCl₂/MAO/toluol komplex oldatát adtuk csepegtetve a szilícium-dioxidhoz úgy, hogy a Zr koncentrációja 0,25 tömeg% legyen a hordozón és az Al/Zr=200. Mikor az összes komplexet hozzáadtuk a hordozóhoz, szobahőmérsékleten azonnal elkezdtük a toluol ledesztillálását.

A katalizátor analízise:

35 A katalizátorrészecskék SEM (Scanning Electron Microscope) felvétele nagyon homogén katalizátor szerkezetet mutat a katalizátor felületén finomszemcse vagy kristályszerkezet nélkül.

A katalizátor polimerizációja:

40 A katalizátort egy 3L autoklávban 80 °C-os pentános szuszpenzióban polimerizáltuk. Az etilén parciális nyomása $10 \cdot 10^5$ Pa és a felhasznált hidrogén 1550 ml/10⁵ Pa H₂ volt. A kísérleti polimerizációban felhasznált katalizátor mennyisége 74 mg volt. 60 perc polimerizáció után a polimerizációt az etilénbetáplálás elzárásával és a reaktor hűtésének megindításával leállítottuk. A reakciókitermelés 205 g polietilén volt, amely 2800 gPE/g kat.óra katalizátoraktivitásnak felel meg.

A polimer analízise:

50 Az $MFR_2=2,8$, az $MFR_{21}=76,5$ volt. A polimer szitaeloszlása: lásd 8. ábra.

A katalizátorral kialakított polimerről szintén vetünk fel SEM-felvételeket. A polimer homogenitása nagyon könnyen megfigyelhető. A polimerrészecske-morfológia kiváló és a katalizátor „hasonmás” jelenség jól működik.

1. táblázat
Polimerizációs katalizátor és termékjellemzők a példákban

Példa	g hordozó	Pórustérfogat ml/g	Teljes pórustérfogate	Felhasznált folyadék-térfogate	Polimerizációs közeg	Aktivitás kgPE/g kat.óra	MFR2	MFR21	BD/mg/m3	Ligandum L. 1)
1	3	1,5–1,7	4,5–5,1	11,07	pentán iszap	0,36	16	nagyon nagy	100	Cp
2	1	1,5–1,7	1,5–1,7	1,5	pentán iszap	0,30	300	nagyon nagy	300	Cp
3	1	1,5–1,7	1,5–1,7	1,5	pentán iszap	4,10	0,3	8,0	280	Ind
4	1000	1,5–1,7	1500–1700	1500	pentán iszap	6,6	0,2	3,6	300	Ind
5	1090	1,5–1,7	1500–1700	1500	pentán iszap	0,27	33	nagyon nagy	280	Cp
6	1090	1,5–1,7	1500–1700	1500	gázfázisú, kísérleti	-1,0	0,52	15,8	530	Cp
7	1000	1,5–1,7	1500–1700	3750	pentán iszap	0,25			100	Cp
8	1000	1,5–1,7	1500–1700	3750	gázfázisú, kísérleti	-0,5	2–7	300–900	530 (de inhomogén anyag)	Cp
9	1	1,5–1,7	1,5–1,7	3,4	pentán iszap	4,3	2,73	76,5	147	n-BuCp
10	1143	1,5–1,7	1715–1943	1700	pentán iszap	2,8	2,8	76,5	250	n-BuCp
11	940	1,5–1,7	1190–1598	1400	pentán iszap	4,3	0,23	4,9	250	Ind

1) Cp=ciklopentadienil

Ind=indenil

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás hordozós metallocén/alumoxán olefinpolimerizációs katalizátor előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

(1) katalizátorhordozóként valamely, a Hubbard-féle periódusos táblázat 2(A), 3(B) vagy 4 csoportjába tartozó elem szervesen oxidját tartalmazó, 0,9–3,5 ml/g pórustérfogatú pórusos terméket alkalmazunk, és

(2.1.1) egy (I) általános képletű metallocén



– ahol Cp jelentése ismert helyettesítetlen vagy helyettesített vagy kondenzált gyűrűs homo- vagy heterociklopentadienilsorozat, előnyösen ciklopentadienil- vagy indenilsorozat; R jelentése 1–4 szénatomos összekötő alkilcsoport két Cp gyűrű között; M jelentése átmenetifém-atom a periódusos táblázat 4A, 5A vagy 6A csoportjából; X jelentése halogénatom; m=1, 2 vagy 3; n=0 vagy 1; o=0–3; p=0–3, és az m+n+p összege egyezik az M átmenetifém-atom oxidációs fokának számával – és

(2.1.2) egy (II) általános képletű lineáris és/vagy egy

(III) általános képletű gyűrűs alumoxán vegyület



– ahol x=1–40, y=1–40 és R'' jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport –

(2) reakciótermékét feloldjuk

(2.2) valamely reakciótermék oldására képes szerves oldószerben; majd

(3) a fenti (1) pórusos hordozót impregnáljuk a (2) reakciótermék oldatának olyan mennyiségével, amely nem haladja meg a pórusos hordozó összes pórustérfogatát és az impregnálásra alkalmazott oldatban

(2) reakcióterméket olyan mennyiségben oldjuk, hogy az átmenetifém koncentrációja cirkóniumban kifejezve 0,2–2,0 t%, és az alumoxánnak a metallocénhez viszonyított molaránya, alumínium és átmenetifém atomarányban kifejezve 100:1 és 1:1 között legyen, majd

(4) a (2) reakciótermék oldatával telített pórusú impregnált pórusos hordozót elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a porózus hordozót a (3) lépésben annak pórustér-

fogatával azonos mennyiségű, fentiekben részletezett oldattal impregnáljuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy annyi (2) reakcióterméket alkalmazunk, hogy a hordozó átmenetifém-koncentrációja, cirkóniumként számolva 0,6–1,6 tömeg% legyen.

4. Az 1–3. igénypont bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alumoxán és a metallocén mólaránya, az alumínium és az átmenetifém atomarányaként számolva 50:1–25:1 között van.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a metallocén titanocén vagy cirkonocén, vagy azok keveréke, előnyösen cirkonocén.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alumoxán metil-alumoxán.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a porózus hordozó szilícium-dioxid, alumínium-oxid, vagy azok keveréke vagy származéka, előnyösen szilícium-dioxid.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a porózus hordozót a víz és a lehetséges felületi hidroxilok eltávolítására hő- és/vagy kémiai kezelésnek vetjük alá.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldószer szénhidrogén, előnyösen toluol.

10. Hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy az 1–8. igénypontok bármelyike szerint lett előállítva.

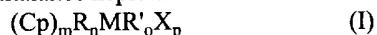
11. A 10. igénypont szerinti, vagy az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazása olefinnek homo- vagy kopolimerizációjára.

12. Eljárás legalább 280 kg/m³ ömledéksűrűségű polietilén előállítására, *azzal jellemezve*, hogy etilént szuszpenzióban polimerizálunk olyan hordozós, olefinpolimerizációs katalizátor alkalmazásával, amelyet úgy állítunk elő, hogy

(1) katalizátorhordozóként valamely, a Hubbard-féle periódusos táblázat 2(A), 3(B) vagy 4 csoportjába tartozó

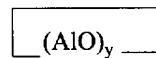
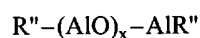
elem szervetlen oxidját tartalmazó, 0,9–3,5 ml/g pórus-térfogatú pórusos terméket alkalmazunk, és

(2.1.1) egy (I) általános képletű metallocén



5 – ahol Cp jelentése ismert helyettesítetlen vagy helyettesített vagy kondenzált gyűrűs homo- vagy heterociklopentadienilcsoport, előnyösen ciklopentadienil- vagy indenilcsoport; R jelentése 1–4 szénatomos összekötő alkilcsoport két Cp gyűrű között; M jelentése átmenetifém-atom a periódusos táblázat 4A, 5A vagy 6A csoportjából; X jelentése halogénatom; m=1, 2 vagy 3; n=0 vagy 1; o=0–3; p=0–3, és az m+n+p összege egyezik az M átmenetifém-atom oxidációs fokának számával

10 (2.1.2) egy (II) általános képletű lineáris és/vagy egy (III) általános képletű gyűrűs alumoxán vegyület



(II)

R''

(III)

– ahol x=1–40, y=1–40 és R'' jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport –

(2) reakciótermékét feloldjuk

(2.2) valamely, a reakciótermék oldására képes szerves oldószerben; majd

25 (3) a fenti (1) pórusos hordozót impregnáljuk a (2) reakciótermék oldatának olyan mennyiségével, amely nem haladja meg a pórusos hordozó összes pórustérfogatát, és az impregnálásra alkalmazott oldatban

30 (2) a reakcióterméket olyan mennyiségben oldjuk, hogy az átmenetifém koncentrációja cirkóniumban kifejezve 0,2–2,0 t%, és az alumoxánnak a metallocénhez viszonyított mólaránya, alumínium és átmenetifém atomarányban kifejezve 100:1 és 1:1 között legyen, majd

35 (4) a (2) reakciótermék oldatával telített pórusú, impregnált pórusos hordozót elkülönítjük.

40 13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az etilén szuszpenziós polimerizációját szénhidrogénes közegben hajtjuk végre.