



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63764

C (45) Patentti ajankohdalla 10.08.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 4/64, 10/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	781798
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	06.06.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	06.06.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.12.78
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuolkeus — Begärd prioritet	06.06.77
Luxemburg(LU) 77489	

(71) Solvay & Cie, 33 Rue du Prince Albert, B-1050 Bryssel,
Belgia-Belgien(BE)

(72) Charles Bienfait, Keerbergen, Belgia-Belgien(BE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä alfa-olefiinien polymeroimiseksi sekä siinä käyttökelpoisen kiinteän katalyyttisen kompleksin valmistamiseksi - Förfarande för polymerisation av alfa-olefiner och för framställning i detsamma användbart fast katalytiskt komplex

Keksintö koskee menetelmää alfa-olefiinien polymerisoimiseksi sekä menetelmää kiinteän katalyyttisen kompleksin valmistamiseksi.

Keksinnön kohteena on tarkemmin sanottuna ensinnäkin

Menetelmä α -olefiinien polymeroimiseksi, jolloin polymerointi suoritetaan aluminiumorgaanisen yhdisteen ja sellaisen kiinteän katalyyttisen kompleksin läsnäollessa, joka on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään:

1) vähintään yksi yhdiste (M), joka on magnesiumin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia magnesium-happi-orgaaninen radikaali

2) vähintään yksi yhdiste (T), joka on titaatin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia titaani-happi-orgaaninen radikaali ja

3) vähintään yksi aluminiumhalogenidi (A), jolle menetelmälle on tunnusomaista, että A on organoaluminiumkloridi, jonka yleinen kaava on AlR_nCl_{3-n} , jossa R on 4-8 hiiliatomia sisältävä, haarautunut alkyyliradikaali ja n on sellainen luku, että $1 \leq n \leq 1,5$.

Siirtymämetalliyhdisteen ja organometalliyhdisteen käsittävien katalyyttisten järjestelmien käyttö olefiinien polymeroinnissa alhaisessa paineessa on tunnettua.

Niin ikään tunnetaan hakijan FI-patenteista 56192 ja 58929 katalyyttiset järjestelmät, jossa olennainen aines saadaan aikaan saattamalla keskenään reagoimaan

(1) metalliorganainen happiyhdiste tai metallihalogenidi, kuten magnesiumetanolaatti tai magnesiumdikloridi,

(2) siirtymämetallin organainen happiyhdiste, kuten titaanitetrabutylaatti, ja

(3) alumiinihalogenidi, kuten etyyli-alumiinikloridi.

Nämä katalyyttiset järjestelmät ovat ainutlaatuisia tarjoamiensa erittäin merkittävien etujen vuoksi. Niiden aktiivisuus ja tuottavuus ovat erittäin korkeat. Niiden valmistus on äärettömän yksinkertaista eikä johda mihinkään epäpuhtauksia aiheuttaviin sivutuotteisiin. Lopuksi saadun polymeerin muoto sallii jatkuvan polymeroinnin suspensiossa polymeerin suhteellisen pitoisuuden ollessa hyvin korkea, jolloin ennen kierrätystä käsiteltävän liuotimen suhteellinen määrä on hyvin pieni.

Kuitenkin yllä kuvatun kaltaisten katalyyttisten järjestelmien käytössä on vielä vakavia hankaluuksia, kun niitä käytetään menetelmässä, jossa polymeeri saadaan suoraan hiukkasina. On itse asiassa todettu, että niiden välityksellä suoraan hiukkasina saadut polymeerit vaikka ovatkin säännöllisiä raekoon jakautumaltaan, sisältävät suhteellisen korkean prosentuaalisen määrän hienoja hiukasia ja niillä on suhteellisen alhainen hiukkasten keskikoko.

Näiden polymeerien hiukkasten muodosta johtuvat ongelmat ilmenevät niiden kuivaamisen, varastoinnin, kuljetuksen ja käsittelyn aikana sekä niitä muokattaessa tunnetuilla muovausmenetelmillä. Tähän astiset yritykset kohottaa yllä kuvatuilla katalyyttisillä järjestelmillä polymeroimalla suoraan saatujen polymeerien hiukkasten keskikokoa eivät ole olleet täysin tyydyttäviä. Näin on todettu,

että kohottamalla lämpötilaa, jossa alumiinihalogenidi otetaan käyttöön, voidaan saada aikaan tiettyä hiukkasten keskiläpimitan suurenemista. Pahaksi onneksi tätä keskiläpimitan suurenemista seuraa kuitenkin näennäisen ominaispainon lasku ja merkittävä raekoon jakauman laajeneminen.

FI-hakemuksesta 1495/71 tunnetaan kiinteän kompleksin valmistusta lähtien magnesium-, titaani- ja alumiiniyhdisteistä. Nämä tunnetut kompleksit valmistetaan kuitenkin toisella tavoin kuin esillä olevassa keksinnössä käytetyt kompleksit: ensin saatetaan magnesiumyhdiste reagoimaan alumiiniyhdisteen kanssa ja reaktiotuote erotetaan ennen titaaniyhdisteen lisäämistä, ts. nämä 3 yhdistettä eli magnesiumyhdiste, titaaniyhdiste ja alumiiniyhdiste eivät reagoi keskenään kuten esillä olevassa keksinnössä. Mainituksa hakemuksessa on esitetty ainoastaan siirtymämetallien halogeeniyhdisteiden käyttö.

FI-hakemuksessa 1922/69 on kuvattu katalysaattoreita, joiden komponentti A koostuu magnesiumalkoholaatin ja titaanitetrahalogenidin reaktiotuotteesta; komponenttia A voidaan ennen polymerointia käsitellä organoaluminiumyhdisteellä; on esitetty useita organoaluminium yhdisteitä, joita voitaisiin periaatteessa käyttää katalyyttisenä komponenttina B. Mainituksa hakemuksessa ei kuitenkaan ole kysymyksessä titaanin orgaanisten happipitoisten yhdisteiden käyttö, vaan ainoastaan titaanin halogeeniyhdisteiden käyttö eikä sellaisten keksinnön mukaisten alumiinihalogenidien käyttö, joita käytetään katalysaattorin kiinteän komponentin valmistukseen.

FI-patentissa 51 708 on kuvattu katalysaattoreita, joiden komponentilla A on sama määritelmä ja samat rajoitukset kuin FI-hakemuksessa 1922/69 esitetyllä komponentilla A.

Tämän keksinnön varsinainen tarkoitus on saada aikaan ilman yllä mainittuja toissijaisia turmiollisia vaikutuksia polyolefiineja, joilla hienojen hiukkasten prosenttimäärä on alhainen ja hiukkasten keskikoko korkeampi.

Toisaalta polyolefiineja käytetään yhä useammin pulverin muodossa, toisin sanoen tiiviinä ja säännöllisinä hiukkasina, joissa merkittävä prosentuaalinen osa on keskiläpimitaltaan yli 250 μm luokkaa, edullisesti yli 500 μm .

Polyolefiinipulverit soveltuvat varsinkin käytettäväksi suihkuttamalla. Muita mielenkiintoisia polyolefiinipulvereiden

käyttökohteita on pinnoitteiden valmistaminen eri tekniikoilla (elektrostaattinen pinnoitus, suihkutuspinoitus, jne.) käyttö lisäaineina, muokkausaineina, vahoina, rakenneosina maaleissa, sidosaineina ei-kudotuissa tekstiileissä, jne.

Tämän keksinnön toinen tarkoitus on polyolefiinijauheiden valmistaminen polymerointimenetelmillä, jotka antavat polymeerit suoraan hiukkasina, joilla on edellä mainituissa menetelmissä käytettävien jauheiden morfologiset ominaisuudet.

Keksintö perustuu yllättävään keksintöön, joka yllä kuvatuista katalyyttisistä järjestelmistä kokonaan poiketen tekee mahdolliseksi vaikuttamatta näiden järjestelmien olennaisiin etuihin valmistaa polyolefiineja tiiviinä ja kovina hiukkasina, joiden keskiläpimitta on korkea, raekoon jakauma kapea ja näennäinen ominaispaine korkea. Nämä ominaisuudet tekevät niistä erityisen sopivia käytettäväksi jauhemuodossa muovattaessa niitä lopullisiksi tuotteiksi.

Magnesiumin ja titaatin orgaanisilla happiyhdisteillä tarkoitetaan kaikkia yhdisteitä, joissa mikä tahansa orgaaninen radikaali on liittynyt metalliin hapen välityksellä, toisin sanoen kaikki yhdisteet, jotka käsittävät yhtä metalliatomia kohden vähintään yhden sidossarjan metalli-happi-orgaaninen radikaali. Metalliin hapen välityksellä liittyneet orgaaniset radikaalit ovat valinnanvaraisia. Ne on edullisesti valittu 1-20 hiiliatomia käsittävistä radikaaleista ja varsinkin 1-10 hiiliatomia käsittävistä radikaaleista. Parhaat tulokset saadaan, kun nämä radikaalit käsittävät 2-6 hiiliatomia. Nämä radikaalit voivat olla tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä, haarautuneita suoraketjuisia tai syklisiä; ne voivat samoin olla substituoituja tai sisältää ketjussaan muita atomeja, kuten pii-, rikki-, typpi- tai fosforiatomeja. Ne on edullisesti valittu hiilivetyradikaalien joukosta ja erityisesti alkyyli- (suoraketjuiset tai haarautuneet), alkenyyli-, aryyli-, sykloalkyyli-, aryylialkyyli-, alkyyliaryyli-, ja asyyli-radikaalien sekä niiden substituoitujen johdannaisten joukosta.

Käytetään sellaisia magnesiumin ja titaatin happiorgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät vain sidoksia metalli-happi-orgaaninen radikaali, eikä mitään muuta sidosta.

Tässä keksinnössä käytetyt kiinteät katalyyttiset kompleksit

valmistetaan käyttämällä lähtöaineena reaktiokomponentteja (1), jotka ovat magnesiumin yhdisteitä (M).

Magnesiumin orgaanisista happiyhdisteistä (M) voidaan mainita:

- alkoksidit, kuten metylaatti, etylaatti, isopropylaatti, dekanolaatti ja sykloheksanolaatti,
- alkyylialkoksidit, kuten etyylietylaatti,
- hydroksialkoksidit, kuten hydroksimetylaatti,
- fenoksidit, kuten fenaatti, naftenaatti, antrasenaatti, fenantreenaatti ja kresolaatti,
- karboksylaattit, mahdollisesti hydratoituina, kuten asetaatti, stearaatti, bentsoaatti, fenyyliasetaatti, adipaatti, sebasaatti, ftalaatti, akrylaatti ja oleaatti.

Lopuksi on luonnollista, että kahden tai useamman edellä määritellyn yhdisteen käyttö kuuluu yhtä lailla tämän keksinnön piiriin.

Parhaat tulokset saadaan, kun magnesiumyhdiste (M) on dialkoksidi.

Keksinnön mukaisten katalyyttisten kompleksien valmistamiseen käytetyt reaktiokomponentit (2) ovat titaaniyhdisteitä (T). Käytetään edullisesti titaanin neliarvoisia yhdisteitä, sillä ne ovat useimmiten nestemäisiä sekä joka tapauksessa useammin ja paremmin liukenevia, kuin ne, joissa tällä metallilla on neljää alempi valenssi.

Titaanin orgaanisia happiyhdisteitä (T) voidaan esittää yleisellä kaavalla $\left[\text{TiO}_x (\text{OR})_{4-2x} \right]_n$, jossa R on edellä kuvatun kaltaisen orgaaninen radikaali, x on luku $0 \leq x \leq 1,5$ ja n on kokonaisluku. On suositeltavaa käyttää orgaanisia happiyhdisteitä, joissa x on $0 \leq x \leq 1$ ja n on $1 \leq n \leq 6$.

Useita eri orgaanisia radikaaleja sisältävien orgaanisten happiyhdisteiden (T) käyttö kuuluu yhtä lailla tämän keksinnän piiriin.

Titaanin orgaanisten happiyhdisteiden joukosta voidaan mainita:

- alkoksidit, kuten $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OnC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OnC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OiC}_4\text{H}_9)_4$ ja $\text{Ti}(\text{O-tertC}_4\text{H}_9)_4$,
- fenoksidit, kuten $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$,
- oksialkoksidit, kuten $\text{TiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- kondensoidut alkoksidit, kuten $\text{Ti}_2\text{O}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_6$,
- karboksylaattit, kuten $\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_4$.

Parhaat tulokset saadaan titaatin tetra-alkoksidoilla.

On itsestään selvää, että useiden eri titaaniyhdisteiden (T) käyttö kuuluu yhtä lailla keksinnön piiriin.

Molekyyllipainojakaumaltaan laajojen alfa-olefiinipolymeerisen valmistamisessa voi olla edullista käyttää lisäksi vähintään yhtä täydentävää siirtymämetalliyhdistettä (reaktiokomponentti (4) keksinnön mukaisten kiinteiden katalyyttisten kompleksien valmistamiseksi. Tämä täydentävä yhdiste on zirkoniumin orgaanisista happiyhdisteistä ja zirkoniumin halogeeniyhdisteistä valittu yhdiste (Z).

Nämä yhdisteet (Z) ovat joka suhteessa yhdisteiden (T) yhteydessä edellä esitettyjen määritelmien ja rajoitusten mukaisia.

Esimerkkeinä käyttökelpoisista zirkoniumyhdisteistä (Z) voidaan mainita:

- alkoksidit, kuten $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,
- fenoksidit, kuten $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$,
- oksialkoksidit, kuten $\text{Zr}\{\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_4$,
- karboksylaattit, kuten $\text{Zr}(\text{OOCCH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,
- enolaattit, kuten zirkoniumasetyyliasetonaatti
- tetrahalogenidit, kuten ZrCl_4 ja ZrF_4 ,
- eri elektronidonorien kanssa muodostetut halogeenikompleksit, kuten $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ja $\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,
- oksihalogenidit, kuten ZrOF_2 ja $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
- halogeenialkoksidit, kuten $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$.

Parhaimmat tulokset saadaan zirkoniumtetra-alkoksidoilla ja zirkoniumtetrakloridilla.

Tässä nimenomaisessa keksinnön suoritusmuodossa on suositeltavaa menetellä yhdisteiden (T) ja (Z) käytön suhteen siten kuin on kuvattu hakijan 5.4.1976 jätetyssä BE-patenttijulkaisussa 840 378, jonka sisältö on joka suhteessa sovellettavissa tähän nimenomaiseen keksinnön suoritusmuotoon.

Tämän keksinnön mukaiset käyttökelpoiset kiinteät katalyyttiset kompleksit valmistetaan siis käyttämällä lähtöaineena orgaanisia alumiiniklorideja, reaktiokomponentti (3), joiden yleinen kaava on $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$, jossa R on 4-8 hiiliatomia sisältävä haarautunut alkyyliradikaali ja n on luku $1 \leq n \leq 1,5$.

Nämä reagenssit (3) ovat edullisesti yllä olevan yleisen kaavan mukaisia orgaanisia alumiiniklorideja, joissa n:llä on arvo 1-1,5.

On suositeltavaa, että haarautuneessa alkyylissa on sivuketjuja vain yksi ja että se on lyhyt, ja on erityisesti metyyli-ryhmä. Edullisesti haarautunut radikaali on yksittäinen "iso"-radikaali, se on, radikaali, jossa substituenttiryhmä on α -asemassa radikaalin päätehiiliatomiin nähden.

Parhaimmat tulokset saadaan, kun orgaaniset alumiinikloridit noudattavat yllä olevaa kaavaa, jossa n:llä on arvo 1. Tämän määritelmän mukaisia orgaanisia klorideja ovat esimerkiksi isobutyylialumiinidikloridi ja iso-oktyylialumiinidikloridi. Aivan erityisen suositeltava ja helposti saatavissa oleva orgaaninen alumiinikloridi on isobutyylialumiinidikloridi $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$.

Komponentin (3) valinta on keksinnön olennainen piirre. Nimenomaan tämän reagenssin luonteeseen perustuu yllättävällä tavalla keksinnön mukaisella menetelmällä saatujen polyolefiinien morfologisten ominaisuuksien selvä paraneminen.

Useiden eri orgaanisten alumiinikloridien käyttö kuuluu keksinnön piiriin, mikäli niiden kunkin sisältämissä alkyyliradikaaleissa on vähintään 4 hiiliatomia.

Nämä orgaaniset alumiinikloridit voidaan haluttaessa valmistaa "in situ" ja edullisesti ennen niiden käyttöön ottoa, etenkin sekoittamalla vastaavat trialkyylialumiinit alumiiniklorideihin, jotka sisältävät enemmän klooria, kuin kloridi, joka halutaan valmistaa.

Keksinnön mukaiset kiinteät katalyyttiset kompleksit voidaan valmistaa käyttäen lähtöaineina edellä mainittuja reagensseja (1), (2) ja (3) sekä haluttaessa reagenssiä (4) kaikilla menetelmillä, jotka saavat aikaan kemiallisen reaktion niiden välillä.

On suositeltavaa suorittaa kompleksien muodostumisreaktio nestemäisessä väliaineessa. Tällöin voidaan toimia laimentimen läsnäollessa, etenkin silloin kun reagenssit itse eivät ole nestemäisiä toimintaolosuhteissa tai ei ole riittävästi nestemäisiä reagensseja. Jos käytetään laimenninta se valitaan yleensä sellaisista, jotka kykenevät liuottamaan vähintään yhden reagensseista ja erityisesti sellaisia ovat 4-20 hiiliatomia sisältävät alkaanit, sykloalkaanit ja aromaattiset hiilivedyt, kuten esim. isobutaani, heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, tolueeni jne. Voidaan myös käyttää polaarisia liuottimia, kuten 1-2 hiiliatomia sisältäviä eettereitä ja alkoholeja (etanolia ja dietyylieetteriä

esim.), tetrahydrofuraania, pyridiiniä, metyleenikloridia jne. Kun käytetään vähintään yhden reagenssin liuottavaa laimenninta, on suositeltavaa, että liuotetun reagenssin tai reagenssien kokonauskonsentraatio on yli 5 paino-% ja edullisesti 20 paino-% laimentimesta.

Kaikissa tapauksissa, joissa käytetään laimenninta tai kun työskentelyolosuhteissa on riittävästi nestemäisiä reagensseja, on suositeltavaa, että reaktioväliaine on suhteellisen viskoosi neste, jossa kiinteät aineet voivat olla dispersiona.

Reagenssien lisäämisjärjestys on valinnanvarainen. Erityisesti reagenssit (3) voidaan lisätä reaktioväliaineeseen missä tahansa kiinteän katalyyttisen kompleksin valmistusvaiheessa.

Mukavuussyistä on suositeltavaa valmistaa nämä kiinteät katalyyttiset kompleksit jollakin alla mainituista menetelmistä:

1) reagenssi (1) ja reagenssi (2) sekoitetaan toisiinsa asteittain tai lisäten ne toinen toisiinsa; seuraavaksi lisätään sitten reagenssi (3);

2) sekoitetaan, mieluummin nopeasti, reagenssi (2) ja reagenssi (3), minkä jälkeen lisätään reagenssi (1);

3) sekoitetaan samanaikaisesti ja jatkuvasti kolme reagenssia.

Oli valittu menetelmä mikä tahansa, on kuitenkin suositeltavaa, että reagenssin (3) lisääminen suoritetaan katalyyttisten kompleksien valmistuksen lopussa, toisin sanoen aikaisintaan reagenssien (1) ja (2) lisäämisen aikana. Parhaat tulokset saavutetaan, kun reagenssi (3) otetaan käyttöön, sen jälkeen kun reagenssit (1) ja (2) on lisätty kokonaisuudessaan.

Samanlaisten katalyyttisten kompleksien valmistus on kuvattu hakijan FI-patentissa 57957, jonka sisältö on joka suhteessa sovellettavissa tähän nimenomaiseen keksinnön suoritusmuotoon.

Paine, jossa katalyyttisten kompleksien valmistus suoritetaan, reagenssien lisäämisnopeus ja aika, jonka ne ovat toistensa yhteydessä, eivät ole kriittisiä tekijöitä. Mukavuussyistä työskennellään yleensä vallitsevassa ilmanpaineessa; nopeus valitaan yleensä siten, ettei aiheudu mahdollisesta reaktion itsestään kiihtymisestä johtuvaa reaktioväliaineen äkillistä kuumenemista; kesto voi vaihdella yleensä 5 minuutista 12 tuntiin. Reaktioväliainetta sekoitetaan yleensä sen pitämiseksi homogeenisena reaktion

kestäessä. Reaktio voidaan suorittaa jatkuvana tai epäjatkuvana.

Lämpötila, jossa reagenssi (1) ja reagenssi (2) lisätään, ei ole kriittinen. Mukavuussyistä se yleensä valitaan 200°C :n ja -50°C :n väliltä, mieluummin 150°C :n ja huoneen lämpötilan (25°C) väliltä. Sen sijaan valmistettaessa katalyyttisiä komplekseja saattamalla reagenssi (3) reagoimaan reagenssin (1) ja reagenssin (2) lisäämisestä tulokseksi saadun seoksen kanssa todetaan, yllättävästi, että lämpötilalla, jossa tämä reaktio suoritetaan, on vaikutusta tuloksena saadun polyolefiinijauheen morfologiaan. Kaikkien muiden olosuhteiden ollessa samat on mahdollista valmistaa keksinnön mukaisen orgaanisen alumiinikloridin suotuisaa vaikutusta polyolefiinin hiukkasten kokoon, kovuuteen ja raekoonjakautumaan sekä sen näennäiseen ominaispainoon, valitsemalla sopivasti lämpötila, jossa reagenssi (3) lisätään tuotteeseen, joka on tuloksen reagenssien (1) ja (2) ennalta sekoittamisesta. Tämä lämpötila, joka yleensä on korkeampi kuin 0°C ja alempi kuin orgaanisen alumiinikloridin kiehumislämpötila normaalipaineessa, on edullisesti 30°C - 65°C . Parhaat tulokset saadaan 45° - 65°C :ssa. Keksinnön mukaisten katalyyttisten kompleksien valmistaminen voidaan edullisesti saattaa loppuun lämpökäsittelyllä, joka suoritetaan yleensä samassa tai korkeammassa lämpötilassa, kuin jossa reagenssi (3) on yhdistetty reaktioon, ei-kriittisen kestoajan yleensä ollessa 5 minuutista 12 tuntiin, edullisesti vähintään 1 tunti.

Yhdisteen (M), yhdisteen (T) ja orgaanisen alumiinikloridin (A) suositeltavat käyttömäärät on määritelty seuraavassa.

Yhdisteen tai yhdisteiden (T) käyttö määrä määräytyy käytetyn yhdisteen tai yhdisteiden (M) kokonaismäärästä riippuen. Se voi vaihdella laajoissa rajoissa. Yleensä se on 0,01-10 moolia yhdisteessä (T) olevaa metallia yhtä moolia kohden yhdisteessä (M) olevaa magnesiumia. On havaittu, että keksinnön katalyyttisten kompleksien suorituskyky on optimaalinen käytettäessä titaania suhteessa 0,025-5 moolia titaania gramma-atomia magnesiumia kohden. Paras kompromissi tuottavuuden (se on tuotettu polymeerimäärä verrattuna käytetyn katalyyttisen kompleksin määrään) ja toisaalta katalyyttisten kompleksien spesifisen aktiivisuuden (se on tuotetun polymeerin määrä verrattuna käytettyyn titaani- ja/tai zirkoniummäärään) välillä sekä toisaalta saadun polyolefiinin morfologisten ominaisuuksien välillä, saavutetaan tämän suhteen vaihdellessa välillä noin 0,10-2 moolia gramma-atomia kohden.

Käytettävän orgaanisen alumiinikloridin määrä määräytyy yhtä lailla suhteessa käytettyyn yhdisteen tai yhdisteiden (M) kokonaismäärään. Sekin voi vaihdella laajalla alueella. Yleensä se on välillä 1-100 moolia orgaanista alumiinikloridia yhdisteen (M) moolia kohden. Mieluimmin tämä määrä on välillä 1-20 moolia/mooli. Paras kompromissi (kuten yllä on määriteltä) saavutetaan tämän suhteen ollessa välillä 2-10 moolia/mooli.

Keksinnön mukaiset katalyyttiset kompleksit ovat kiinteitä. Ne eivät liukene laimentimena käytettäviin alkaaneihin ja sykloalkaaneihin. Niitä voidaan käyttää polymeroinnissa sellaisenaan, ilman että niitä erotetaan valmistusreaktion väliaineesta. Ne voidaan kuitenkin erottaa tästä reaktioseoksesta, etenkin jos ne erotetaan poolisen liuottimen läsnäollessa, millä tahansa tunnetulla tavalla. Kun reaktioväliaine on nestemäinen, voidaan käyttää esimerkiksi suodatusta, dekantointia tai sentrifugointia.

Erottamisen jälkeen katalyyttiset kompleksit voidaan pestä niihin mahdollisesti imeytyneiden ylimääräisten reagenssien eliminomiseksi. Tässä pesussa voidaan käyttää mitä tahansa inerttiä laimenninta, esim. niitä, joita voidaan käyttää reaktioväliaineen osina, kuten alkaaneja ja sykloalkaaneja. Pesun jälkeen katalyyttiset kompleksit voidaan kuivata, esim. typpivirrassa huuhtelemalla tai vakuuissa.

Keksinnön katalyyttisten kompleksien muodostumisreaktion mekanismia ei tunneta. Katalyyttisten kompleksien alkuaineanalyysi erottamisen ja pesun jälkeen osoittaa, että kysymys hyvinkin on kemiallisesti sitoutuneista komplekseista, kemiallisten reaktioiden tuotteista, eikä sekoituksen tuloksista tai absorptioilmiöistä. On itse asiassa mahdotonta dissosioida yhtään näiden kompleksien rakenneosista käyttäen puhtaasti fysikaalisia erotusmenetelmiä.

Keksinnön mukaiset katalyyttiset järjestelmät sisältävät myös orgaanisen metalliyhdisteen, joka toimii aktivoijana, ja jona käytetään alumiinin orgaanisia yhdisteitä.

Voidaan käyttää kokonaan alkyloituja yhdisteitä, joiden alkyyliketjut ovat alempia alkyyliryhmiä ja ovat haarautuneita, kuten alemmat trialkyylialumiinit.

Keksinnön menetelmä soveltuu sellaisten α -olefiinien polymerointiin, jotka sisältävät 2-20, edullisesti 2-6 hiiliatomia, kuten etyleenin, propyleenin, 1-buteenin, 4-metyyli-1-penteenin ja 1-hekseenin polymerointiin.

Polymerointi voidaan suorittaa millä tahansa tunnetulla menetelmällä: liuoksessa tai suspensiossa jossain liuottimessa tai hiilivetylaimentimessa tai vieläpä kaasufaasissa. Liuoksessa tai suspensiossa tapahtuvissa menetelmissä käytetään katalyyttisen kompleksin valmistamisessa käytettyjen kanssa analogisia liuottimia tai laimentimia: näitä ovat edullisesti alkaanit tai sykloalkaanit, kuten isobutaani, pentaani, heksaani, heptaani, sykloheksaani, metyyllisykloheksaani tai niiden seokset. Polymerointi voidaan yhtä hyvin suorittaa nestemäisessä tilassa pidetyssä monomeerissä tai yhdessä monomeereistä. On erittäin edullista käyttää polymerointimenetelmiä, joissa polymeerit syntyvät suoraan hiukkasten muodossa. Näistä menetelmistä ovat suositeltavia suspensiossa nestemäisessä hiilivetylaimentimessa tapahtuvat polymerointimenetelmät, joiden polymerointiolosuhteet ovat sellaiset, että hiilivetylaimentimen ja reagoimattoman monomeerin erottamisen jälkeen saadaan, keksinnön katalyyttisten järjestelmien läsnäollessa, polymeerihiukkasia, joilla on aiemmin mainituissa muovausmenetelmissä käytettyjen jauheiden morfologiset ominaisuudet.

Polymerointipaine on yleensä vallitsevan paineen ja 100 kg/cm^2 :n välillä, edullisesti 50 kg/cm^2 . Lämpötila valitaan yleensä alueelta $20\text{--}200^\circ\text{C}$. Se on edullisesti $60\text{--}120^\circ\text{C}$, jotta polymeeri saataisiin suoraan kiinteässä muodossa. Kun polymerointilämpötilaa lasketaan tällä suositeltavalla alueella, ei havaita keksinnön mukaisen katalyyttisten järjestelmien läsnäollessa saatujen polyolefiinien hiukkasten morfologisten ominaisuuksien huonontumista. Päin vastoin, kun kiinteät katalyyttiset kompleksit on valmistettu käyttäen lähtöaineina alan aikaisempia tavanomaisia reagensseja (3), todetaan, että polymerointilämpötilan alentamisella on turmiollinen vaikutus saatujen polyolefiinien morfologiaan (hiukkaset ovat pienempiä eivätkä yhtä kovia).

Polymerointi voidaan suorittaa jatkuvana taipanomenetelmänä.

Orgaaninen metalliyhdiste ja katalyyttinen kompleksi voidaan lisätä erikseen polymerointiväliaineeseen. Ne voidaan ennen viemistä polymerointireaktoriin yhtä hyvin yhdistää -40°C :n ja 80°C :n välisessä lämpötilassa ajaksi, joka voi yltää aina kahteen tuntiin. Ne voidaan myös yhdistää useassa eri vaiheessa tai lisätä vielä osa orgaanisesta metalliyhdisteestä ennen reaktoria tai lisätä vielä useita eri orgaanisia metalliyhdisteitä.

Käytetyn orgaanisen metalliyhdisteen kokonaismäärä voi vaihdella laajalla alueella. Se on yleensä 0,02 - 50 millimoolia liuotin- tai laimennin- tai reaktorin tilavuuskuutiodesimetriä kohden ja edullisesti 0,5-2,5 millimoolia kuutiodesimetriä kohden.

Käytetyn katalyyttisen kompleksin määrä määräytyy katalyyttisen kompleksin titaanipitoisuuden funktiona. Se valitaan yleensä niin, että konsentraatio on 0,001-2,5 ja edullisesti 0,01-0,25 millimoolia titaania tai zirkoniumia liuotin-, laimennin- tai reaktion tilavuuskuutiodesimetriä kohden.

Orgaanisen metalliyhdisteen ja katalyyttisen kompleksin määrien suhde ei ole myöskään kriittinen. Se valitaan yleensä siten, että suhde organometalliyhdiste/titaani ilmaistuna mooleissa moolia kohden on suurempi kuin 1 ja edullisesti suurempi kuin 10.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen polymeerien keskimääräistä molekyylipainoa ja näin ollen sulaindeksiä voidaan säätää lisäämällä polymerointiväliaineeseen yhtä tai useampia molekyylipainon modifikointiaineita, kuten vetyä, sinkkiä tai kadmiumdietyyliä, alkoholeja tai hiilihappoanhydridiä.

Keksinnön mukaista menetelmää seuraten valmistettujen homopolymeerien ominaispainoa voidaan säätää lisäämällä polymeerointiväliaineeseen jaksottaisen järjestelmän ryhmien IVA ja Va metallin alkoksidia. Näin voidaan myös valmistaa polyetylenejä, joiden ominaispaino on tavanomaisten matalapainepolyetyleenien ja korkeapainepolyetyleenien ominaispainojen välillä.

Tähän säätelyyn soveltuvista alkoksiedeista ovat erityisen tehokkaita titaatin ja vanadiinin alkoksidit, joiden radikaalit sisältävät 1-20 hiiliatomia. Näistä mainitaan $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ja $\text{Ti}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$.

Keksinnön mukainen menetelmä sallii polyolefiinien valmistamisen erittäin suurin saannoin. Etyleenin homopolymeroinnissa tuottavuus ilmaistuna grammoina polyetyleneä yhtä grammaa kohden käytettyä katalyyttistä kompleksia ylittää säännöllisesti arvon 10 000 ja tietyissä tapauksissa arvon 20 000. Aktiivisuus suhteessa katalyyttisessä kompleksissa läsnä olevan siirtymämetallin määrään on samoin hyvin korkea. Etyleenin homopolymeroinnissa tuottavuus ilmaistuna grammoina polyetyleneä yhtä moolia kohden käytettyä titaania tuottavuus ylittää säännöllisesti arvon 200 000. Suotuisammissa tapauksissa se on suurempi kuin 500 000.

Aktiivisuus on kaikissa tapauksissa ainakin alalla aikaisemmin parhaina pidettyjen, etyyli-alumiinidikloridia reagenssina (3) käyttäen valmistettuja kiinteitä katalyyttisiä komplekseja sisältävien katalyyttisten järjestelmien antamalla tasolla ja on useimmiten vieläpä suurempi kuin nämä aktiivisuudet.

Niin ollen keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen polymeerien katalysaattori jäännösten pitoisuus on erittäin alhainen. Tarkemmin sanoen siirtymämetallin jäännöspitoisuus on tavattoman vähäinen. Siirtymämetallien johdannaiset ovat haitallisia katalysaattori jäännöksissä ennen kaikkea polyolefiineissa tavallisesti käytettävien fenoliperäisten hapetusta estävien aineiden kanssa muodostamiensa värillisten kompleksien sekä mainittujen metallien myrkyllisen luonteen vuoksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä polymeerien haitallisten jäännösten pitoisuus on niin vähäinen, että voidaan säästyä puhdistuskäsittelyltä (esimerkiksi käsittely alkoholilla), joka on välttämätön, jos katalyyttisten jäännösten pitoisuus on korkea, ja on kallis operaatio raaka-aineiden ja energian suhteen ja vaatii merkittäviä investointeja.

Keksinnön mukaisesti valmistetuille polyolefiinijauheille on luonteenomaista erinomainen morfologia, ja ne voidaan ottaa käyttöön tässä muodossa. Näin erityisesti polyetyleenijauheiden ollessa kyseessä. Keksinnön mukaisesti saadut polyolefiinit voivat olla kuitenkin rakeisia ja niitä voidaan käyttää rakeiden muodossa tavanomaisten muovausmenetelmien mukaisesti: suihkuttamalla, suulakepuristamalla, suulakepuristuspuhallustekniikalla, kalanteroimalla, jne.

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu kuvaamaan keksintöä.

Esimerkit 1-4 ja vertailuesimerkki 5R

- (1) magnesiumetylaatti $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, myyjä Dynamit Nobel
- (2) titaanitetrabutylaatti $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, myyjä Dynamit Nobel
- (3) alla määriteltyjä erilaisia orgaanisia alumiiniklorideja.

Valmistetaan emäliuos (S) kuumentamalla yhdessä, 150°C :ssa, koko ajan sekoittaen kahden tunnin ajan, 9 moolia reagenssia (2) ja 4,5 moolia reagenssia (1). Tässä seoksessa atomisuhde Ti/Mg on siten noin 2 gramma-atomi/gramma-atomi. 500 ml emäliuosta (S), johon reagenssi (1) on lähes täydellisesti liuennut ja joka on ennalta jäädytetty, lisätään 1000 ml:aan heksaania, siten että saadaan liuos, joka on pitoisuudeltaan noin 500 g/litra.

Käytetyt eri orgaaniset alumiinikloridit ovat:

- esimerkissä 1, isobutyylialumiinidikloridi $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$;
- esimerkissä 2, n-butyylialumiinidikloridi $\text{Al}(\text{nC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$;
- esimerkissä 3, n-oktyylialumiinidikloridi $\text{Al}(\text{nC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_2$;
- esimerkissä 4, n-oktadekyylialumiinidikloridi $\text{Al}(\text{nC}_{18}\text{H}_{37})\text{Cl}_2$;
- vertailuesimerkissä 5R, etyyli-alumiinidikloridi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$.

Esimerkkien 1 ja 5R mukaisesti käytetyt orgaaniset alumiinikloridit ovat Scheringin myymiä kaupallisia tuotteita.

Esimerkkien 2, 3 ja 4 mukaisesti käytetyt orgaaniset alumiinikloridit on valmistettu tunnetulla tavalla antamalla vastaavan trialkyylialumiinin reagoida alumiinitrikloridin kanssa.

Näitä orgaanisia alumiiniklorideja käytetään heksaanin 400 g/l-liuoksina. Ne lisätään progressiivisesti yllä mainitulla tavalla laimennettuihin kantaliuoksen fraktioihin noin 50°C:een lämpötilassa koko ajan sekoittaen noin 90 minuutin aikana. Tämän lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan kypsyä tunnin ajan 60°C:ssa. Käytetyn orgaanisen alumiinikloridin määrä on sellainen, että moolisuhde organoalumiinikloridi/magnesiumetylaatti on arvoltaan noin 10.

Näin muodostuneet katalyyttiset kompleksit käytetään sellaisinaan, erottamatta niitä reaktioväliaineesta, polymerointikokeissa, joiden yleiset olosuhteet on määriteltä alla.

Pannaan määrättyt määrät katalyyttistä kompleksia ja 0,5 millimoolia trietyylialumiinia 1,5 litran autoklaaviin, jossa on 0,5 l heksaania. Autoklaavin lämpötila nostetaan sitten noin 85°C:seen. Lisätään etyleeniä osapaineella 10 kg/cm² ja vetyä osapaineella 4 kg/cm².

Polymerointia jatketaan tunnin ajan koko ajan sekoittaen ja pitäen kokonaispainetta vakiona lisäämällä jatkuvasti etyleeniä. Tunnin kuluttua poistetaan kaasut autoklaavista ja kootaan näin valmistettu polyetyleni.

Taulukosta I käyvät ilmi kunkin kokeen erityisolosuhteet, saadut tulokset ja valmistettujen polyetyleenien morfologiset ominaisuudet.

Tässä taulukossa ja seuraavissa esimerkeissä:

- PSA merkitsee polymeerin "näennäisominaispainoa" ja on ilmaistu kg:na/dm³,
- D merkitsee polymeerin "kovuutta" ja on ilmaistu prosentteina.

Tämä kovuus arvioidaan mittaamalla polymeerin PSA tunnetulla tavalla valuttamalla ennen ja jälkeen 6 sekuntia kestävän jauhamisen, joka tapahtuu yli 20 000 kierrosta minuutissa pyörivässä levymyllyssä. Kovuus saadaan empiirisestä kaavasta

PSA ennen jauhatusta x 100 (5)

PSA jauhatuksen jälkeen

Mitä korkeampi saatu arvo on, sitä kovempia polymeerin hiukkaset ovat.

- Polymeerin raekoon jakauma G on myös ilmaistu prosentteina ja se mitataan yllä määritellyissä olosuhteissa suoritettua jauhatuksen jälkeen.
- MI merkitsee polyetyleenin juoksevuusindeksiä, ilmaistuna grammoina/ 10 min. ja mitattuna normin ASTM-D 1238-70 mukaan. (ASTM=amerikkalainen materiaalien testausyhdistys).
- käytetyn katalyyttisen kompleksin suspension määrä on ilmoitettu epäsuorasti sen sisältämän titaatin painona milligrammoina.
- HLMI merkitsee voimakkaan rasituksen alaisen polyetyleenin juoksevuusindeksiä, ilmaistuna grammoina/ 10 min. ja mitattuna normin ASTM-D 1238-70 mukaan.
- Suhde HLMI/MI edustaa molekyyliainepainojen jakautumisen laajenemista. Se on sitä korkeampi, mitä laajempi on jakauma.

Taulukko 1

Esimerkki No.	1	2	3	4	5 R
Organoalumiinikloridin luonne (reagenssi (3))	$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{nC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{nC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{nC}_{18}\text{H}_{37})\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$
Käytetty katalyyttisen kompleksin määrä (mg Ti) (+ 10 %)	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5
Koottu polyetyleenin (PE) määrä	83	113	70	96	62
Spesifinen aktiiviteetti, (g PE/n x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	13800	18800	14500	16000	12900
MI	0,88	3,76	3,06	3,18	0,62
PSA ennen jauhatusta (kg/dm ³)	0,33	0,35	0,37	0,31	0,31
PSA jauhatuksen jälkeen	0,35	0,35	0,36	0,33	0,33
D (%)	94	100	noin. 100	94	94
G kumulatiiviset prosentit hiuk- kasille keskihalkaisijaltaan alle 44 μm " 100 " " 125 " " 250 " yli 500 "	0 2 3,5 20 58	0 1 2 36 33	0 2 5 19 55	0 0,5 1,5 37 16	0 2 7 60 6
Hiukkasten keskimääräinen läpi- mitta (mm)	0,54	0,33	0,51	0,30	0,22

Taulukko I osoittaa, että keksinnön määritelmän mukaisen orgaanisen alumiinikloridin käyttö reagenssina (3) (esimerkit 1-4) johtaa parantuneiden katalyyttisten aktiivisuuksien ohella polyetyleneihin, joiden sisältämä isojen hiukkasten osuus on selvästi suurempi, kuin niillä polyetyleneillä, jotka on saatu käyttäen aikaisempien menetelmien tavallista reagenssia (3) (esimerkki 5R).

Esimerkit 6 ja 7R

Esimerkki 7R on annettu vertailutarkoituksessa.

Valmistetaan katalyyttisiä komplekseja edellisten esimerkkien mukaan, paitsi, että reagenssit (2) ja (1) sekoitetaan siten, että atomisuhde Ti/Mg on noin 1,2 gramma-atomia/gramma-atomi, että käytetty orgaanisen alumiinikloridin määrä on sellainen, että moolisuhteella organoalumiinikloridi/magnesiumetylaatti on arvo noin 3,5 ja että orgaaninen alumiinikloridi lisätään noin 30°C:een lämpötilassa.

Esimerkissä 6 katalyyttinen kompleksi valmistetaan käyttäen orgaanisena alumiinikloridina isobutyylialumiinidikloridia.

Esimerkissä 7R katalyyttinen kompleksi valmistetaan käyttäen orgaanisena alumiinikloridina etyyli-alumiinidikloridia.

Saatuja katalyyttisiä komplekseja käytetään niiden valmistuksessa käytettyyn väliaineeseen suspentoituina etyleenin polymerointikokeiden suorittamiseksi täsmälleen edellisissä esimerkeissä kuvattujen kanssa identtisisissä olosuhteissa.

Saatujen polyetyleenien morfologiset ominaisuudet on koottu taulukkoon II.

Taulukko II

Esimerkki No.	6	7 R
Organoalumiinikloridin luonne (reagenssi (3))	$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$
Polyetyleenin PSA		
- ennen jauhatusta (kg/dm^3)	0,35	0,34
- jauhatuksen jälkeen	0,37	0,38
D (%)	94	89
G kumulatiiviset prosentit hiukkasille keskihalkaisijaltaan		
alle 44 μm	0	0
" 100 "	2	7
" 125 "	8	20
" 250 "	27	77
yli 500 "	46	5

Hiukkasten keskimääräinen läpimitta (mm)

Siitä todetaan, että keksinnön määritelmän mukaiset tulokset säilyvät huolimatta merkittävistä reagenssien välisten moolisuh-
teiden muutoksista.

Esimerkit 8-12

Valmistetaan katalyyttiset kompleksit esimerkkien 1-5R mu-
kaisesti käyttäen orgaanisena alumiinikloridina isobutyylialumiini-
dikloridia.

Tämän reagenssin heksaaniliuos lisätään kuitenkin emäliuok-
seen (S) vaihtelevissa lämpötiloissa.

Suoritetaan etyleenin polymerointikokeet esimerkeissä 1-5R
kuvatuissa yleisissä olosuhteissa näin valmistetuilla katalyyttisillä
komplekseilla.

Kunkin kokeen erityisolosuhteet, saadut tulokset ja valmis-
tettujen polymeerien morfologiset ominaisuudet on koottu tauluk-
koon III.

Taulukko III

Esimerkki No.	8	9	10	11	12
Organoalumiinikloridin (reagenssin (3)) lisä- mislämpötila (°C)	0	30	45*	60	palautuskeit- tolämpötilas- sa
Käytetty katalyyttisen kompleksin määrä (mg Ti) (± 10 % tark.)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
Koottu polyetyleenin (PE) määrä (g)	62	82	66	95	97
Spesifinen aktiviteetti, (g PE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	9700	12800	10300	14800	13500
MI	0,57	0,73	0,64	3,8	1,25
PSA ennen jauhatusta (kg/dm ³)	0,24	0,29	0,32	0,31	0,32
PSA jauhatuksen jälkeen	0,32	0,32	0,33	0,33	0,34
D (%)	75	91	97	94	94
G kumulatiiviset prosentit hiukkasille keskinalkaisijaltaan	0 0 1 52 1	0 0 0,5 15 30	0 0 0,5 13 42	0 0 0,5 5 65	0 1 3 20 42
Hiukkasten keskinääräinen läpimitta (mm)	0,25	0,40	0,45	0,60	0,41

* seuraava kypsytyks suoritetetaan 45°C:ssa 60°C:een asemesta.

Siitä todetaan, että käytettäessä erityisesti isobutyylialumiinidikloridia reagenssina (3), polymeerin morfologiaa koskevat tulokset ja katalyyttiset suoritukset ovat paremmat, mikäli lämpötila, jossa tämä yhdiste lisätään, on yli 30°C. Sitä paitsi kohotettaessa lämpötilaa, jossa tämä yhdiste lisätään, ei aiheudu PSA:n pienenemistä eikä raekoon jakauman laajenemista.

Esimerkit 13-15 ja vertailuesimerkit 16R-18R

Valmistetaan katalyyttiset kompleksit esimerkkien 1-5R mukaisesti käyttäen esimerkeissä 13-15 isobutyylialumiinidikloridia organoalumiiniyhdisteinä, lisäten se 50°C:ssa, sekä etyyli-alumiinidikloridia esimerkeissä 16R-18R, lisäten se 30°C:ssa.

Suoritetaan etyleenin polymerointikokeet esimerkeissä 1-5R kuvatuissa yleisissä olosuhteissa näin valmistetuilla katalyyttisillä komplekseilla, mutta käyttäen hyväksi seuraavia organoalumiiniyhdisteitä katalyyttisten järjestelmien aktivoijina:

- trietyylialumiinia $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ esimerkeissä 13 ja 16R;
- trioktyylialumiinia $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ esimerkeissä 14 ja 17R;
- trioktadekyylialumiinia $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3$ esimerkeissä 15 ja 18R.

Kunkin kokeen erityisolosuhteet, saadut tulokset ja valmistettujen polyolefiinien ominaisuudet on koottu taulukkoon IV.

Taulukko IV

Esimerkki No	13	14	15	16R	17R	18R
Organoalumiinikloridin (reagenssin (3)) lisäämislämpötila (°C)	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂					
Organoalumiiniyindisteen luonne (aktiivoija)	Al(C ₂ H ₅) ₃	Al(C ₈ H ₁₇) ₃	Al(C ₁₈ H ₃₇) ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃	Al(C ₈ H ₁₇) ₃	Al(C ₁₈ H ₃₇) ₃
Käytetty katalyyttisen kompleksin määrä (mg Ti)	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
Koottu PE-määrä (g)	55	142	79	78	90	116
Spesifinen aktiiviteetti (g PE/n x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	9800	25400	14100	11500	26500	17000
MI	0,52	0,78	0,11	0,79	0,54	0,20
nLMI	17,52	32,72	5,40	24,32	19,35	8
Suinde HLM/MI	33	42	49	30	35	38
PSA ennen jauhatusta (kg/dm ³)	0,33	0,20	0,31	0,32	0,25	0,27
PSA jauhatuksen jälkeen	0,35	0,26	0,31	0,35	0,31	0,32
D (%)	94	77	100	91	80	84
G kumulatiiviset prosentit hiukkasille keskihalkaisijaltaan alle 44 µm	0	0	0	0	0	0
" 100 "	1,5	1	1	2	1	0,5
" 125 "	4,5	3	3,5	5,5	2,5	1,5
" 250 "	15	20	20	71	56	43
yli 500 "	65	65	44	7	2,5	5
hiukkasten keskimääräinen läpimitta(mm)	0,56	0,40	0,46	0,22	0,22	0,25

Tätä taulukkoa tutkimalla voidaan tehdä johtopäätös, että käytettäessä hyväksi keksinnön mukaisia orgaanisia alumiiniklorideja (reagensseja (3)) saadaan täysin identtisisissä polymerointi-olosuhteissa polyetylenejä, joilla mitä edullisimman morfologiansa lisäksi on laajemmat molekyylipainon jakaumat, kuin jos katalyyttiset kompleksit olisi valmistettu aikaisemmissa menetelmissä parhaina pidettyjä reagensseja (3) käyttäen.

1. Menetelmä α -olefiinien polymeroimiseksi, jolloin polymerointi suoritetaan aluminiumorgaanisen yhdisteen ja sellaisen kiinteän katalyyttisen kompleksin läsnäollessa, joka on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään:

1) vähintään yksi yhdiste (M), joka on magneesiumin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia magnesium-happi-orgaaninen radikaali,

2) vähintään yksi yhdiste (T), joka on titaatin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia titaani-happi-orgaaninen radikaali ja

3) vähintään yksi aluminiumhalogenidi (A), t u n n e t t u siitä, että A on organoaluminiumkloridi, jonka yleinen kaava on AlR_nCl_{3-n} , jossa R on 4-8 hiiliatomia sisältävä, haarautunut alkyyliradikaali ja n on sellainen luku, että $1 \leq n \leq 1,5$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haarautunut alkyyliradikaali on iso-radikaali ja n on 1.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että organoaluminiumkloridi on isobutyylialuminiumkloridi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste (M) on magnesiumdialkoksidi ja yhdiste (T) on titaanitetra-alkoksidi.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä katalyyttinen kompleksi on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään, paitsi yhdiste (M), yhdiste (T) ja alumiinihalogenidi (A), lisäksi yhdiste (Z), joka on zirkoniumin orgaaninen happiyhdiste tai zirkoniumin halogeeniyhdiste.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä katalyyttinen kompleksi on valmistettu lisäämällä aluminiumhalogenidi (A) valmistuksen loppuvaiheessa.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioväliaineen lämpötila lisättäessä organoaluminiumkloridi on 30-65°C.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisen kompleksin valmistami-

seksi käytettyjen yhdisteiden (T), (M) ja (A) määrät ovat sellaiset, että titaanimäärän suhde magnesiummäärään on 0,025 - 5 moolia yhtä moolia kohden ja yhdisteen (A) määrän suhde yhdisteen (M) määrään on 1-20 moolia yhtä moolia kohden.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointimenetelmä on suspensio-polymerointi sellaisessa hiilivetylaitementimessä, joka on neste-mäinen polymerointiolosuhteissa.

10. Menetelmä kiinteään katalyyttisen kompleksin valmistamiseksi saattamalla reagoimaan keskenään

1) vähintään yksi yhdiste (M), joka on magnesiumin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia magnesium-happiorgaaninen radikaali,

2) vähintään yksi yhdiste (T), joka on titaatin orgaaninen happiyhdiste, joka sisältää ainoastaan sidoksia titaani-happiorgaaninen radikaali ja

3) vähintään yksi aluminiumhalogenidi (A), t u n n e t t u siitä, että (A) on organoaluminiumkloridi, jonka yleinen kaava on AlR_nCl_{3-n} , jossa R on 4-8 hiiliatomia sisältävä, haarautunut alkyyliradikaali ja n on sellainen luku, että $1 \leq n \leq 1,5$.

1. Förfarande för polymerisation av α -olefiner, varvid polymerisationen utförs i närvaro av en aluminiumorganisk förening och ett sådant fast katalytiskt komplex, vilket framställs genom att omsätta med varandra:

1) minst en förening (M), vilken utgörs av en organisk syreförening av magnesium innehållande endast bindningar magnesium-syre-organisk radikal,

2) minst en förening (T), vilken utgörs av en organisk syreförening av titan innehållande endast bindningar titan-syre-organisk radikal och

3) minst en aluminiumhalogenid (A), k ä n n e t e c k n a t därav, att (A) är en organoaluminiumklorid med den allmänna formeln AlR_nCl_{3-n} , vari R är en förgrenad alkylradikal med 4-8 kolatomer och n är ett sådant tal, att $1 \leq n \leq 1,5$.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den förgrenade alkylradikalen utgörs av en isoradikal och n är 1.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att organoaluminiumkloriden utgörs av isobutylaluminiumklorid.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen (M) utgörs av en magnesiumdialkoxid och föreningen (T) utgörs av en titantetra-alkoxid

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fasta katalytiska komplexet framställts genom att omsätta med varandra, förutom föreningen (M), föreningen (T) och aluminiumhalogeniden (A), ytterligare en förening (Z), vilken utgörs av en organisk syreförening av zirkonium eller en halogenförening av zirkonium.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fasta katalytiska komplexet framställts genom att tillsätta aluminiumhalogeniden (A) i slutskedet av framställningen.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsmediet vid tillsats av organoaluminiumklorid har en temperatur av 30-65°C.

63764

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängderna av föreningarna (T), (M), och (A) använda för framställning av det katalytiska komplexet är sådana, att förhållandet av titanmängden till magnesiummängden är 0,025-5 mol per en mol och förhållandet av mängden av föreningen (A) till mängden av föreningen (M) är 1-20 moler per en mol.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisationsförfarandet utgörs av suspensionspolymerisation i ett sådant kolväteutspädningsmedel, vilket är vätskeformigt under polymerisationsbetingelserna.

10. Förfarande för framställning av ett fast katalytiskt komplex genom att omsätta med varandra

1) minst en förening (M), vilken utgörs av en organisk syreförening av magnesium innehållande endast bindningar magnesium-syre-organisk radikal,

2) minst en förening (T), vilken utgörs av en organisk syreförening av titan innehållande endast bindningar titan-syre-organisk radikal och

3) minst en aluminiumhalogenid (A), k ä n n e t e c k n a t därav, att (A) är en organoaluminiumklorid med den allmänna formeln AlR_nCl_{3-n} , vari R är en förgrenad alkylradikal med 4-8 kolatomer och n är ett sådant tal, att $1 \leq n \leq 1,5$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1495/71, 1922/69 (C 08 F 110/00).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 123 356 (C 08 F 10/02), 1 929 863.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 58 928 (C 08 F 4/64). USA(US) 3 644 318.