

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 933242 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **933242**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 4/655
C08F 10/00
C08F 10/06**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.07.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.07.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.01.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

17.07.1992 BE 9200667

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay Polyolefins Europe-Belgium (Société Anonyme), rue du Prince Albert, 44, 1050 Bruxelles, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Francois, Philippe, Court-Saint-Etienne-Faux, BELGIA, (BE)

2 • Hallot, Gaetane, Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Katalyyttinen kiinteä aine, jota voidaan käyttää alfa-olefiinien stereospesifiseen polymerointiin, menetelmä sen valmistamiseksi ja menetelmä alfa-olefiinien polymeroimiseksi sen ollessa läsnä

Katalytiskt fast material, som kan användas vid stereospecifik polymerisation av alfaolefiner, förfarande för framställning av detta och förfarande för polymerisation av alfa-olefiner i närvaro av detta

Katalyyttinen kiinteä aine, jota voidaan käyttää alfa-olefiinien stereospesifiseen polymerointiin, menetelmä sen valmistamiseksi ja menetelmä alfa-olefiinien polymeroimiseksi sen ollessa läsnä

5

Tämä keksintö koskee katalyyttistä kiinteätä ainetta, jota voidaan käyttää α -olefiinien stereospesifiseen polymerointiin, menetelmää sen valmistamiseksi sekä menetelmää α -olefiinien polymeroimiseksi sen ollessa läsnä.

10

On tunnettua, että α -olefiineja, kuten esimerkiksi propeenä, voidaan polymeroida stereospesifisesti käyttämällä katalyyttisysteemiä, joka sisältää katalyyttistä kiinteätä ainetta, joka pohjautuu kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin, ja kokatalyyttiä, joka on useimmiten metalliorgaaninen yhdiste, kuten esimerkiksi dietyylialumiinikloridi.

15

Tehokkaimmat tämän tyyppiset katalyyttisysteemit sisältävät kiinteätä ainetta, jonka perustana on kompleksin muodossa oleva titaanitrikloridi ja joka saadaan aikaan käsittelemällä kiinteä aine, joka syntyy pelkistettäessä titaanitettrakloridi organoalumiinipelkistimellä, perätysten tai yhtäaikaaisesti elektroneja luovuttavalla yhdisteellä ja halogenoidulla yhdisteellä [tutustukaa esimerkiksi US-patenttijulkaisuun 4 210 738 (Solvay & Co.)].

20

25

Mainituille kiinteille aineille on mahdollista saada aikaan maksimaalinen aktiivisuus ja maksimaalinen stereospesifisyys tekemällä niille aktivointikäsitteily, joka käsittää niiden saattamisen kosketukseen organoalumiiniaktivointiaineen kanssa, joka on orgaanisen alumiiniyhdisteen ja sellaisen aromaattisen hydroksyyliyhdisteen välinen reaktiotuote, jossa hydroksyyli-ryhmä on steerisesti estynyt [EP-hakemusjulkaisu 0 261 727 (Solvay & Co.)]. Sellainen käsitteily tekee myös mahdolliseksi lisätä katalyyttisten kiinteiden stabiilisuutta varastoinnin aikana.

30

On myös mahdollista saattaa mainitut kiinteät aineet jossakin vaiheessa valmistuksensa aikana, mutta edullisesti pelkistysvaiheen jälkeen, kosketuksiin α -olefiinin kanssa polymerointiolosuhteissa, jotta saadaan aikaan

5 kiinteä aine, joka sisältää yleensä 5 - 1 000 paino-% esipolymeroitua olefiinia suhteessa titaanitrikloridin massaan. Sellainen käsittely, jota kutsutaan "esipolymeroinniksi", tekee mahdolliseksi tuottaa morfologialtaan hyviä polymeereja jopa silloin, kun polymerointi toteutetaan

10 korkeassa lämpötilassa. α -olefiini, jota käytännössä tämäntyyppiseen käsittelyyn käytetään, on propeenin, koska se mahdollistaa erityisen yksinkertaisten prosessiolosuhteiden käyttämisen ja koska se johtaa samankaltaisen polymeerin muodostumiseen katalyytille kuin se, joka muodostuu

15 polymeroinnin aikana [tutustukaa esimerkiksi EP-hakemusjulkaisuun 0 068 799 (Exxon Research & Engineering), EP-hakemusjulkaisuun 0 261 727 (Solvay & Co.) ja US-patenttijulkaisuun 4 295 991 (Exxon)].

Saatavien, titaanitrikloridiin pohjautuvien kiinto-

20 aineiden kuivaus edellyttää määrättyjä varotoimenpiteitä, mikäli halutaan välttää kiintoainehiukkasten keskinäinen agglomeroituminen tai kasaantuminen reaktorin seinämille.

Tämän keksinnön päämääränä on saada aikaan katalyyttinen kiinteä aine, joka pohjautuu kompleksin muodossa

25 olevaan titaanitrikloridiin ja jolla on mahdollisimman suuri stereospesifisyys sekä mahdollisimman suuri aktiivisuus ja joka on kuivattavissa pitemmälle kuin mitä tekniikan tasoa edustavien tuotteiden tapauksessa on havaittu mahdolliseksi.

30 Tämä keksintö koskee sen vuoksi kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin pohjautuvaa katalyyttistä kiinteätä ainetta, jota voidaan käyttää α -olefiinien polymeroimiseen stereospesifisesti ja joka saadaan aikaan menetelmällä, joka käsittää ainakin seuraavat vaiheet:

(a) titaanitetrakloridin (TiCl_4) pelkistämisen orgaanisella alumiiniyhdisteellä (1) titaanitrikloridiin (TiCl_3) pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen aikaansaamiseksi ja

5 (b) TiCl_3 :iin pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen käsittelymisen yhtäaikaaisesti tai perätysten elektroneja luovuttavalla yhdisteellä (2) ja halogenoidulla yhdisteellä (3) sekä

10 (c) aktivoinnin saattamalla se kosketuksiin aktiivointiaineen kanssa;

ja jolle on tunnusomaista, että vaiheessa (a) tulokseksi saatava pelkistetty kiinteä aine, joka pohjautuu TiCl_3 :iin, sisältää lisäksi noin 1 - 1 000 paino-% esipolymeroitunutta eteeniä suhteessa TiCl_3 :n määrään.

15 Esipolymeroidun eteenin määrä tämän keksinnön mukaisissa katalyyttisissä kiinteissä aineissa, jotka pohjautuvat kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin, on edullisesti vähintään noin 2 paino-% suhteessa TiCl_3 :n määrään. Useammin mainittu esipolymeroidun eteenin määrä
20 on korkeintaan 100 paino-% ja edullisesti korkeintaan noin 20 paino-% suhteessa TiCl_3 :n määrään.

Mainitut kiinteät aineet, jotka ovat yleensä väriltään purppuranpunaisia, sisältävät esipolymeroituneen eteenin ohella titaanitrikloridia, joka on muodostanut
25 kompleksin elektroneja luovuttavan yhdisteen 2 kanssa, samoin kuin tietyn määrän aktiivointivaiheessa c tehdystä käsittelystä peräisin olevaa aktiivointiainetta, joka on sitoutunut kiinteään aineeseen. Titaanitrikloridi, jota on mukana katalyyttisessä kiinteässä aineessa yleensä vähintään noin 50 paino-% ja yleensä alle 85 paino-%, on δ -ki-
30 demuodossa, joka on määriteltä julkaisussa Journal of Polymer Science 51 (1961) 399 - 410. Aktiivointiaineen määrä on useimmiten 5 - 500 g/kg kiinteän aineen sisältämää TiCl_3 :a, edullisesti noin 50 - 300 g/kg.

Tämän keksinnön mukaan organoalumiinipelkistimet 1 ovat yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin yhden hiilivetyryhmän sitoutuneena suoraan alumiiniatomiin. Esimerkkejä tämän tyyppisistä yhdisteistä ovat mono-, di- ja trialkyy-
 5 lialumiiniyhdisteet, jotka on mahdollisesti substituoitu klooriatomeilla tai alkoksyyli-ryhmillä ja joissa alkyyli-ryhmät sisältävät 1 - 12 hiiliatomia, edullisesti 1 - 6 hiiliatomia, kuten esimerkiksi trietyylialumiini, isoprenyyli-
 10 alumiiniyhdisteet, di-isobutyylialumiinihydridi, dietyylietoksisialumiini ja alumiiniseksvikloridi.

Parhaita tuloksia saavutetaan dialkyyli-
 rideilla ja erityisesti dietyyli-
 alumiinikloridilla.

Elektroneja luovuttavina yhdisteinä 2 käytetään edullisesti alifaattisia eettereitä ja aivan erityisesti
 15 sellaisia, joissa alifaattiset ryhmät sisältävät 2 - 8 hiiliatomia, edullisesti 4 - 6 hiiliatomia. Tyypillinen esimerkki alifaattisesta eetteristä, jolla saavutetaan erittäin hyviä tuloksia, on di-isopentyylieetteri. Di-
 n-butyylieetteri soveltuu yhtä hyvin.

Halogenoituina yhdisteinä 3 käytetään tavallisesti epäorgaanisia halogenoituja yhdisteitä, orgaanisia haloge-
 noituja yhdisteitä, halogeenien keskinäisiä yhdisteitä tai halogeeneja. Sellaisista yhdisteistä 3 voidaan mainita
 20 epäorgaanisina halogenoituina yhdisteinä metalli- tai epämetallihalogenidit, kuten esimerkiksi titaani- ja piihalo-
 genidit; orgaanisina halogenoituina yhdisteinä halogenoi-
 dut hiilivedyt, kuten esimerkiksi halogenoidut alkaanit ja hiilitetrahalogenidit; halogeenien keskinäisinä yhdisteinä
 25 esimerkiksi jodikloridi ja jodibromidi; sekä halogeeneina kloori, bromi ja jodi.

Parhaita tuloksia on saavutettu titaanitetraklori-
 dilla. Heksakloorietaani soveltuu yhtä hyvin.

Aktivointiaineena käytetään orgaanisia alumiiniyh-
 disteitä (4) tai organoalumiiniyhdisteiden 4 ja aromaati-
 35 stisten hydroksyyliyhdisteiden (5), joissa hydroksyyli-ryhmä

on steerisesti estynyt, välisiä reaktiotuotteita. Edullinen tämän keksinnön mukainen aktivointiaine on orgaanisen alumiiniyhdisteen 4 ja aromaattisen hydroksyyliyhdisteen 5 välinen reaktiotuote.

5 Orgaanisena alumiiniyhdisteenä 4 käytetään edullisesti trialkyyli-alumiiniyhdisteitä tai alkyylialumiiniklorideja. Mainituista yhdisteistä parhaita tuloksia on saavutettu trietyyli-alumiinilla ja dietyyli-alumiinikloridilla. Aromaattisena hydroksyyliyhdisteenä 5, jossa hydrok-
10 syyli-ryhmä on steerisesti estynyt, käytetään edullisesti fenoleja, joissa kumpikin orto-asema suhteessa hydroksyyli-ryhmään on alkyloitu tertiaalisella alkyyliryhmällä, tai 3-(3',5'-di-t-butyyl-4'-hydroksifenyyli)propionihapon estereitä. Mainituista yhdisteistä parhaita tuloksia on
15 saavutettu 2,6-di-t-butyyl-4-metyylifenolilla ja n-oktadekyyl-3-(3',5'-di-t-butyyl-4'-hydroksifenyyli)propionaatilla.

Tämä keksintö koskee myös menetelmää kyseisten katalyyttisten kiinteiden aineiden valmistamiseksi. Sitä
20 varten vaiheessa a tulokseksi saatava pelkistetty kiinteä aine, joka pohjautuu $TiCl_3$:iin, saatetaan kosketuksiin pienen määrän kanssa eteeniä polymerointiolosuhteissa, jotta saadaan aikaan kiinteä aine, joka sisältää noin 1 - 1 000 paino-% esipolymeroitunutta eteeniä.

25 Kyseinen reaktio, jota kutsutaan "esipolymeroinniksi" toteutetaan yleensä suspensiossa, joka sisältää $TiCl_3$:iin pohjautuvaa pelkistettyä kiinteätä ainetta inertissä hiilivetylaimennusaineessa, jona käytetään yleensä alifaattisia nestemäisiä alifaattisia, sykloalifaattisia
30 tai aromaattisia hiilivetyjä, kuten esimerkiksi nestemäisiä alkaaneja, isoalkaaneja tai sykloalkaaneja, bentseeniä tai niiden seoksia.

Tämän keksinnön mukaan eteeni voidaan lisätä suoraan pelkistysvaiheessa (a) syntyvään reaktioseokseen tai
35 se voidaan lisätä titaanikloridiin pohjautuvaan pelkistet-

tyyn kiinteään aineeseen, joka saadaan mainitussa vaiheessa ja joka on erotettu sitä ennen valmistusväliaineestaan ja mahdollisesti pesty.

5 Eräissä tapauksissa saattaa osoittautua välttämättömäksi lisätä esipolymerointiväliaineeseen huomattava määrä ainakin yhtä orgaanista alumiiniyhdistettä 1, joka on luonteeltaan samanlainen kuin pelkistysvaiheessa a käytettävät.

10 Yleensä on edullista toteuttaa esipolymerointireaktio suoraan vaiheesta a peräisin olevassa reaktioväliaineessa, joka sisältää TiCl_3 :n ohella orgaanisen alumiiniyhdisteen 1 pelkistymistuotetta ja jätteitä mainitusta organoalumiiniyhdisteestä.

15 Suspension TiCl_3 -pitoisuus on yleensä noin 50 - 600 g/l suspensiota, aivan erityisesti noin 100 - 450 g/l ja edullisesti noin 150 - 350 g/l.

Käytettävän orgaanisen alumiiniyhdisteen 1 osuus vaihtelee koeolosuhteiden mukaan. Useimmiten se on sellainen, että suspension sisältämien alumiiniatomien ja titaaniatomien suhde on noin 0,1 - 3. Hyviä tuloksia saavutetaan, kun mainittu suhde on noin 0,5 - 2.

25 Käytettävä eteenimäärä, ilmaistuna painoprosentteina suspension sisältämästä TiCl_3 -määrästä, on yleensä noin 1 - 1 000 %. Hyviä tuloksia saavutetaan, kun mainittu määrä on korkeintaan noin 100 paino-% ja edullisesti korkeintaan 20 paino-%. Yleensä mainittu määrä on vähintään 2 paino-%.

30 Eteeniä käytetään tämän keksinnön mukaisesti niin, että sen osapaine on noin 0,1 - 10 baaria. Eteenin osapaine pidetään sitten vakiona syöttämällä eteeniä, kunnes haluttu määrä esipolymeroitunutta eteeniä on saatu sisällytetyksi pelkistettyyn kiinteään aineeseen. Edullisesti eteenin osapaine on vähintään noin 0,2 baaria ja aivan erityisesti vähintään noin 0,5 baaria. Useimmiten sen osa-

paine on korkeintaan 5 baaria ja aivan erityisesti korkeintaan 3 baaria.

Esipolymerointireaktion kestoajan täytyy olla riittävän pitkä, jotta mahdollistetaan halutun määrän esipolymeroitunutta eteeniä sisällyttäminen. Kyseisen ajan määrittäminen, joka aika riippuu käyttöolosuhteista, saattaa siis vaatia edeltäviä rutiinikokeita. Reaktion kesto aika voi siten vaihdella noin 1 minuutista noin 15 tuntiin, edullisesti noin 2 minuutista noin 10 tuntiin ja aivan erityisesti noin 5 minuutista noin 5 tuntiin. Kesto aika voi vaihdella käytettävän $TiCl_3$:iin pohjautuvan, pelkistetyn, kiinteän aineen määrän mukaan.

$TiCl_3$:iin pohjautuvan, pelkistetyn, kiinteän aineen suspension lämpötila on esipolymeroinnin aikana yleensä noin 0 - 100 °C. Edullisesti mainittu lämpötila on vähintään 10 °C ja aivan erityisesti vähintään 30 °C. Hyviä tuloksia saavutetaan, kun reaktioseos pidetään noin lämpötilassa 80 °C tai sen alapuolella ja edullisesti korkeintaan noin lämpötilassa 75 °C.

Menetelmästä katalyyttisten kiinteiden aineiden valmistamiseksi tämän keksinnön mukaisesti voi esiintyä useita muunnelmia.

On esimerkiksi mahdollista toteuttaa esipolymerointireaktio silikoniöljyn ollessa läsnä. Silikoniöljynä käytetään yleensä yhdisteitä, jotka vastaavat kaavaa



jossa

R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia hiilivetyryhmiä, jotka sisältävät 1 - 10 hiiliatomia, edullisesti 1 - 5 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä tai aryyliiryhmiä, ja x on jokin luku kolmesta 2 000:een.

5 Edullisesti R^1 ja R^2 ovat samoja ja ovat metyyli- tai fenyyliiryhmiä. x on useimmiten 4 - 100.

Tässä menetelmässä käyttökelpoisten öljyjen kine-
maattinen viskositeetti on yleensä $0,5 - 2 \cdot 10^6$ cSt (noin
 $5 \cdot 10^{-7} - 2 \text{ m}^2/\text{s}$), edullisesti 5 - 30 000 cSt (noin $5 \cdot$
10 $10^{-6} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$)

Hyviä tuloksia saavutetaan kaupallisilla öljyillä, joita kutsutaan yleisesti "dimetyylisilikoniöljyiksi" tai "metyyli-
polysiloksaaneiksi".

15 Silikoniöljy voidaan lisätä reaktioseokseen missä vaiheessa tahansa ennen eteenin syöttöä. Se voidaan esimerkiksi lisätä juuri ennen viimeksi mainitun syöttämistä tai heti vaiheen (a) alussa.

Toteutettaessa esipolymerointireaktio silikoniöljyn läsnä ollessa kerrostumien muodostumista reaktorin seinä-
20 mille, joka tämän keksinnön tapauksessa on jo poikkeuksellisen pientä, voidaan edullisesti vähentää edelleen tai se voidaan jopa estää.

Muita tähän silikoniöljyn lisäämiseen esipolymeroinnin aikana liittyviä yksityiskohtia löytyy US-patent-
25 tijulkaisusta 4 675 368, jonka sisältöön tässä kuvauksessa viitataan.

Haluttaessa saada aikaan esipolymeeri, jolla on pienempi keskimääräinen moolimassa, saattaa myös osoittautua edulliseksi lisätä esipolymerointivaiheessa moolimassa-
30 saa säätelevää ainetta, kuten esimerkiksi vety, dimetyylisinkkiä, alkoholia, eetteriä tai alkyylihalogenidial. Vety on erittäin sopiva.

Mainittuja moolimassan säätelyyn tarkoitettuja aineita lisätään reaktioseokseen määrinä, jotka riippuvat
35 käyttöolosuhteista ja esipolymeerille halutusta keskimää-

räisestä moolimassasta. Kyseisten määrien määrittäminen saattaa siis vaatia edeltäviä rutiinikokeita.

On myös mahdollista toteuttaa esipolymerointi yhdistämällä molemmat muunnemat, ts. lisäämällä reaktio-
5 seokseen silikoniöljyä ja moolimassan säätelyyn tarkoitettua ainetta.

Esipolymeroitu pelkistetty kiinteä aine, joka pohjautuu $TiCl_3$:iin, erotetaan sitten yleensä valmistusväliaineesta ja edullisesti pestään edellä kuvatun kaltaisella
10 inertillä hiilivetylaimennusaineella, ennen kuin sille tehdään vaiheisiin (b) ja (c) liittyvät käsittelyt sellaisen erittäin aktiivisen ja stereospesifisen, katalyyttisen, kiinteän aineen aikaansaamiseksi, joka on murenematon ja varastoitavissa suhteellisen pitkään sen menettämättä ominaisuuksiaan.
15

Vaihe (b) toteutetaan edullisesti siten, että käsittely halogenoidulla yhdisteellä 3 ja käsittely elektroneja luovuttavalla yhdisteellä 2 toteutetaan perätysten. Sitä paitsi hyviä tuloksia saavutetaan erityisesti silloin, kun käsittely halogenoidulla yhdisteellä 3 toteutetaan jäännösmäärän elektroneja luovuttavaa yhdistettä 2
20 ollessa läsnä. Kyseinen jäännösmäärä voi olla seurausta elektroneja luovuttavalla yhdisteellä 2 tehdyssä käsittelyssä käytetyn liuoksen osittaisesta poistamisesta tai
25 elektroneja luovuttavan yhdisteen uudelleen lisäämisestä halogenoidulla yhdisteellä 3 tehtävän käsittelyn aikana.

Vaiheet a, b ja c voidaan toteuttaa edellä kuvatun kaltaisessa inertissä hiilivetylaimennusaineessa. Erityisen hyvin näiden vaiheiden toteutukseen soveltuvat alkaanit ja niiden seokset.
30

Muita vaiheisiin a, b ja c, varsinkin käyttöolosuhteisiin, joissa ne toteutetaan, käytettäviin eri lähtöaineiden määriin sekä siihen fysikaaliseen muotoon, jossa ne toteutetaan, liittyviä yksityiskohtia löytyy EP-hakemus-
35 julkaisusta 261 727 (Solvay & Co.) sekä US-patenttijulkai-

suista 4 210 738 ja 4 210 729 (Solvay & Co.), joiden sisältöön tässä patenttihakemuksessa viitataan.

5 Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä katalyyttisten kiinteiden aineiden valmistamiseksi on se merkittävä etu, että käytännöllisesti katsoen kaikki esipolymeroitunut eteeni on sitoutunut pelkistettyyn kiinteään aineeseen. Tästä syystä reaktiosta peräisin olevat poisteet, jotka sisältävät vain vähän tai eivät sisällä lainkaan esipolymeeria, voidaan puhdistaa helposti ja kierrättää.

10 Menetelmän toinen etu on se, että katalyyttisen kiinteän aineen valmistukseen käytetyn reaktorin seinämillä havaitaan vain vähän kerrostumista tai ei havaita lainkaan kerrostumia. Yhdessä tämän keksinnön mukaisen menetelmän muunnelmista sellainen kerrostuminen voidaan jopa estää

15 käytännöllisesti katsoen kokonaan. Havaitaan myös, että koska mainittu esipolymeeri on olennaisilta osiltaan kiinteinen, se voidaan erottaa helposti poisteista millä tahansa niistä fysikaalisista menetelmistä, joita kyseiseen tarkoitukseen tunnetusti käytetään, kuten esimerkiksi suodattamalla tai sentrifugoimalla.

20

Tämän keksinnön mukaan esipolymeroitua ja aktivoitua, katalyyttistä, kiinteätä ainetta, joka pohjautuu titaanitrikloridiin ja joka on erotettu valmistusväliainesta ja mahdollisesti pesty, kuivataan edullisesti, kunnes

25 nestemäisen hiilivetylaimennusaineen pitoisuus siinä on korkeintaan 1 paino-% ja edullisesti korkeintaan 0,5 paino-% katalyyttisen kiinteän aineen kokonaismassasta.

Tähän tarkoitukseen erityisen hyvin soveltuvia käyttöolosuhteita kuvataan US-patenttijulkaisussa

30 4 210 736 (Solvay & Co.), jonka sisältöön tässä kuvauksessa viitataan.

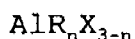
Katalyyttinen kiinteä aine kuvataan edullisesti leijukerroksessa inertin kaasun avulla, kuten esimerkiksi typen avulla, ja yleensä lämpötilassa 50 - 80 °C.

Tämän keksinnön mukaisesti tehtävän katalyyttisten kiinteiden aineiden kuivauksen aikana ei havaita mitään katalyyttisen kiinteän aineen hiukkasten keskinäistä agglomeroitumista tai kasautumista reaktorin pintaan päinvastoin kuin yleensä silloin, kun esipolymerointi toteutetaan jotakin muuta olefiinia käyttäen.

Tällä tavalla kuivattu tämän keksinnön mukainen katalyyttinen kiinteä aine on jauheen muodossa, jonka hiukkasten, joiden yleismuoto on suurin piirtein pallomainen, keskimääräinen läpimitta on noin 5 - 100 μm . Kyseinen jauhe, jonka soluvuus on hyvä, sisältää alle 10 paino-% agglomeraatteja, jotka ovat kooltaan suurempia kuin 1 mm. Yleensä selllaisten agglomeraattien osuus on alle 5 paino-% ja edullisesti korkeintaan 2 paino-%.

Tämän keksinnön mukaisia katalyyttisiä kiinteitä aineita voidaan varastoida kuivassa muodossa tai inerttiin hiilivetyläimennusaineeseen suspendoituina pitkiä ajanjaksoja niiden menettämättä ominaisuuksiaan, ennen kuin niitä käytetään kokatalyyttin kanssa yhdistettyinä, jona kokatalyyttinä käytetään jaksollisen järjestelmän (teoksessa Handbook of Chemistry and Physics, 50. painos, julkaistu versio) ryhmään Ia, IIa tai IIIa kuuluvien metallien orgaanisia yhdisteitä.

Kokatalyyttinä käytetään edullisesti orgaanisia alumiiniyhdisteitä, jotka vastaavat kaavaa



jossa

R on hiilivetyryhmä, joka sisältää 1 - 18 hiiliatomia ja edullisesti 1 - 12 hiiliatomia ja joka on yleensä alkyyli-, aryyli-, aryylialkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä (parhaita tuloksia saavutetaan R:n ollessa 2 - 8 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä),

X on jokin halogeenista fluori, kloori, bromi ja jodi (parhaita tuloksia saavutetaan X:n ollessa kloori) ja n on sellainen luku, että $0 < n \leq 3$, edullisesti sellainen, että $1,5 < n \leq 3$.

5 On myös mahdollista lisätä polymerointiväliaineeseen kolmatta aineosaa, jonka perinteisesti tiedetään parantavan katalyyttisen kiinteän aineen ominaisuuksia. Sellaisina kolmansina aineosina käytetään yleensä elektroneja luovuttavia yhdisteitä, jotka sisältävät yhden tai muuta-

10 man atomin tai ryhmän, joka kykenee koordinaatioon polymerointiväliaineessa esiintyvien titaani- tai halogeeniatomien kanssa.

Esimerkkeinä sellaisista yhdisteistä voidaan mainita eetterit, esterit, amidit ja organosilaanit.

15 Keksinnön mukaisten katalyyttisysteemien eri yhdisteiden määrät, joita polymeroinnissa käytetään, eivät ole ratkaisevia. Käytettävä kokonaismäärä organoalumiinikokatalyyttiä on yleensä sellainen, että sen pitoisuus polymerointiväliaineessa on vähintään 0,1 mmol/l laimennusainetta,

20 ta, nestemäistä monomeeria tai reaktorin tilavuutta ja edullisesti vähintään 0,5 mmol/l.

Käytettävä määrä katalyyttistä kiinteätä ainetta on yleensä sellainen, että $TiCl_3:n$ pitoisuus polymerointiväliaineessa on vähintään 0,01 mmol/l laimennusainetta, nestemäistä monomeeria tai reaktorin tilavuutta ja edullisesti

25 vähintään 0,05 mmol/l.

Metalliorganisen yhdisteen määrän ja katalyyttisen kiinteän aineen määrän suhdekaan ei ole ratkaiseva. Se valitaan yleensä sellaiseksi, että metalliorganisen yhdisteen ja kiinteässä aineessa esiintyvän $TiCl_3:n$ moolisuhde on 0,1 - 50 ja edullisesti 1 - 20.

30

Käytettävä määrä kolmatta aineosaa on yleensä sellainen, että kyseisen yhdisteen ja metalliorganisen yhdisteen moolisuhde on pienempi kuin noin 1.

Tässä määritellyt katalyyttisysteemit soveltuvat sellaista olefiinien polymerointiin, jotka sisältävät terminaalisia tyydyttymättömiä sidoksia ja molekyyllissään 2 - 18 ja edullisesti 2 - 8 hiiliatomia, kuten esimerkiksi

5 eteenin, propeenin, buteenin, 1-penteenin, metyyli-1-buteenien, hekseenin sekä 3- ja 4-metyyli-1-penteenin polymerointiin. Ne ovat erityisen edullisia propeenin, 1-buteenin ja 4-metyyli-1-penteenin stereospesifiseen polymerointiin. Ne soveltuvat myös mainittujen α -olefiinien ko-

10 polymerointiin komonomeerien kanssa, jotka eivät ole samoja, ja/tai diolefiinien kanssa, jotka sisältävät 4 - 18 hiiliatomia. Diolefiinit ovat edullisesti ei-konjugoituneita alifaattisia diolefiineja (esimerkkinä 1,4-heksadieni), ei-konjugoituneita monosyklisiä diolefiineja (esi-

15 merkkinä 1,4-vinyylisyklohekseni), alisyklisiä diolefiineja, jotka sisältävät endosyklisen sillan (esimerkkeinä disyklopentadieeni sekä metyleeni- ja etylideeninorborneeni) tai konjugoituneita alifaattisia diolefiineja (esimerkkeinä butadieeni ja isopreeni).

20 Ne soveltuvat myös ns. lohkopolymeerien valmistukseen, jotka koostuvat α -olefiineista ja/tai diolefiineista. Mainitut lohkopolymeerit koostuvat erillisistä lohkoista, joiden koostumus vaihtelee; kukin lohko koostuu α -olefiinihomopolymeerista tai α -olefiinia ja ainakin yhtä

25 komonomeeria, jona/joina tulevat kysymykseen α -olefiinit ja diolefiinit, sisältävästä satunnaiskopolymeerista. α -olefiinit ja diolefiinit ovat samoja, jotka mainittiin edellä.

Keksinnön mukaiset katalyyttisysteemit soveltuvat

30 erityisen hyvin propeenihomopolymeerien ja propeenin sellaisten kopolymeerien valmistukseen, jotka sisältävät yhteensä vähintään 50 paino-% polypropeenaa ja edullisesti vähintään 60 paino-% polypropeenaa.

Lisäksi havaitaan, että tämän keksinnön mukaisten

35 katalyyttien avulla saaduissa kalvoissa tai levyissä ei

esiinny mitään optisia vikoja, joiden voidaan katsoa aiheutuvan esipolymeroituneen eteenin läsnäolosta katalyyttisessä kiinteässä aineessa.

5 Polymerointilämpötila on yleensä 20 - 200 °C ja edullisesti 50 - 100 °C; parhaita tuloksia saavutetaan lämpötilassa 60 - 95 °C. Käytettävä paine on yleensä 1 - 50 baaria ja edullisesti 10 - 40 baaria. Paine riippuu luonnollisesti siitä lämpötilasta, jossa polymerointi toteutetaan.

10 Polymerointi voidaan toteuttaa jatkuvana tai puoli-jatkuvana mitä tahansa tunnettua menetelmää noudattaen: liuoksessa tai suspensiossa, jossa liuotteena/suspendoivana aineena on inertti hiilivetylaimennusaine, kuten esimerkiksi katalyyttisen kiinteän aineen valmistuksen yhteydessä 15 määritellyn kaltainen hiilivety. Polymeroinnissa käytetään yleensä laimennusaineena edullisesti butaania, isobutaania, heksaania, heptaaania, sykloheksaania, metyyli-sykloheksaania tai niiden seosta. On myös mahdollista toteuttaa polymerointi monomeerissa tai jossakin monomeereista, 20 joka pidetään nestemäisessä olomuodossa, tai jopa kaasufaasissa.

Katalyyttisysteemin aineosat voidaan lisätä erikseen polymerointiväliaineeseen. Ne voidaan myös saattaa kosketuksiin keskenään lämpötilassa -40 - 80 °C ajaksi, 25 jonka pituus riippuu kyseisestä lämpötilasta ja joka voi vaihdella muutamasta sekunnista useaan tuntiin tai itse asiassa useaan vuorokauteen, ennen kuin ne lisätään polymerointiväliaineeseen.

30 Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettavien polymeerien moolimassaa voidaan säätää lisäämällä polymerointiväliaineeseen yhtä tai muutamaa polyolefiinien moolimassan säätöön soveltuvaa ainetta, kuten esimerkiksi edellä katalyyttisen kiinteän aineen esipolymeroinnin yhteydessä mainittua ainetta. Tässä tapauksessa myös vety 35 soveltuu erityisen hyvin.

Yksi tämän keksinnön mukaisten katalyyttisysteemien etu on se, että katalyyttiset kiinteät aineet voidaan lisätä kuivan jauheen muodossa eikä inertteihin hiilivetylaimennusaineisiin suspendoituina, joiden laimennusaineiden käyttö nestemäisessä tai kaasumaisessa monomeerissa toteutettavissa polymerointiprosesseissa saattaa johtaa epätoivottaviin ilmiöihin, kuten esimerkiksi polymerointiväliaineen laimenemiseen tai kaasuseoksen kastepisteen kohoamiseen.

Katalyyttisten kiinteiden aineiden käyttö kuivassa muodossa mahdollistaa myös talteen saataviin polymeereihin jäävän hiilivetylaimennusaineen määrän pienentämisen tai jopa sellaisten jäämien estämisen kokonaan.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkeissä käytettävien symbolien merkityksiä, mainittujen suureiden yksiköitä ja menetelmiä kyseisten suureiden mittaamiseksi selitetään alla.

α = katalyyttinen aktiivisuus ilmaistuna, kuten tavanomaista, sinä grammamääränä polymeeria, joka saadaan tunnissa grammaa kohden käytettävän katalyyttisen kiinteän aineen sisältämää TiCl_3 :a. Tämä aktiivisuus lasketaan epäsuorasti määrittämällä röntgenfluoresenssin avulla titaanin jäännöspitoisuus polymeerissa.

AD = liukenemattoman polymeerin kiintotiheys ilmaistuna g:ina/dm^3 .

f_{Tri} = polymeerin isotaktisuusluku laskettuna koko polymeerissa esiintyvien isotaktisten triadien (kolme propeenimonomeeriyksikköä, joilla on meso-konfiguraatio, sisältävien sekvenssien) mooliosuuden perusteella. Tämä arvo määritetään C^{13} -ydinmagneettisen resonanssin avulla kuten julkaisussa *Macromolecules* 6 (1973), nro 6, 925 ja kyseisessä julkaisussa mainituissa lähteissä 3 - 9 on kuvattu.

II = polymeerin isotaktisuusluku laskettuna polymeerin osuuden perusteella ja ilmaistuna kiehuvaan heptaa-

niin liukenemattoman aineen painoprosenttiosuutena talteen saadun polymeerin kokonaismäärästä.

5 MFR = sulavirta mitattuna kuormituksella 2,16 kg lämpötilassa 230 °C ja ilmaistuna yksikköinä g/10 min (normi ASTM D 1238).

Esimerkki 1

1. Katalyyttisen kiinteän aineen valmistus

10 Reaktoriin, jonka tilavuus on 800 ml ja joka on varustettu nopeudella 400 kierrosta/minuutti pyörivällä kaksilapaisella sekoittimella, lisätään typpi-atmosfäärin alla kuivaa heksaania (90 ml) ja puhdasta TiCl₄:a (60 ml). Heksaani-TiCl₄-liuos jäähdytetään lämpötilaan 0 °C (±1 °C). Siihen lisätään 4 tunnin aikana liuos, joka sisältää hek-
15 saania (190 ml) ja dietyylialumiinikloridia (DEAC, 70 ml), pitäen lämpötila reaktorissa samalla arvossa 0 °C (±1 °C).

DEAC-heksaaniliuoksen lisäyksen jälkeen reaktiovä-
liaine, joka koostuu hienojen hiukkasten suspensiosta, pi-
detään 15 minuuttia lämpötilassa 1 °C (±1 °C) samalla se-
koittaen, ennen kuin se lämmitetään 1 tunnin aikana lämpö-
20 tilaan 25 °C, pidetään 1 tunti kyseisessä lämpötilassa ja lämmitetään noin 1 tunnin aikana lämpötilaan 65 °C. Väli-
aineen lämpötila pidetään 2 tuntia arvossa 65 °C samalla
sekoittaen ja lasketaan sitten arvoon 55 °C, samalla kun
25 paine autoklaavissa lasketaan kaasua poistamalla absoluut-
tiseen arvoon 1,1 baaria. Reaktorin kaasutilaan syötetään
sitten eteeniä osapaineella 1 baaria. Syöttöä jatketaan
riittävän pitkään (noin 20 minuuttia), jotta saadaan noin
79 g esipolymeroitunutta eteeniä/kg lopullista kiinteätä
ainetta.

30 Poisteet, jotka sisältävät mitattavissa olemattoman määrän esipolymeroitunutta eteeniä, erotetaan sitten kiin-
teästä aineesta ja viimeksi mainittu pestään kuivalla hek-
saanilla.

35 Tällä tavalla esipolymeroitu pelkistetty kiinteä aine suspendoidaan laimennusaineeseen (heksaani, 456 ml)

ja siihen lisätään di-isopentyylietteriä (DIAE, 86 ml). Suspensiota sekoitetaan nopeudella 250 kierrosta/minuutti 1 tunti lämpötilassa 50 °C ja sen annetaan sitten laskeutua. Supernatantin poiston jälkeen kiinteä aine suspendoidaan uudelleen heksaaniin (210 ml) jha siihen lisätään TiCl_4 :a (52 ml). Suspensiota pidetään sitten 2 tuntia lämpötilassa 75 °C samalla sekoittaen (150 kierr./min). Pesun jälkeen saatava kiinteä aine suspensoidaan uudelleen heksaaniin (4 ml heksaania/g kiinteätä ainetta) ja saatetaan kosketuksiin liuoksen (120 ml) kanssa, joka sisältää, litraa kohden heksaania, 80 g DEAC:tä ja 176,2 g n-oktadekyyli-3-(3',5'-di-t-butyyli-4'-hydroksifenyyli)propionaattia, jota myy Ciba-Geigy kauppanimellä Irganox 1076.

Suspensiota ja siihen lisättyä liuosta pidetään 1 tunti lämpötilassa 30 °C samalla sekoittaen.

Laskeutuksen jälkeen tulokseksi saatava, aktivoitu, katalyyttinen kiinteä aine pestään ja kuivataan sitten leijukerroksena typen alla lämpötilassa 70 °C juoksevan jauheen aikaansaamiseksi, joka on väriltään purppuranpunainen, jonka hiukkasten massakeskimääräinen koko on 25 μm ja joka sisältää korkeintaan 1 paino-% kokkareita, jotka ovat kooltaan suurempia kuin 1 mm. Tämä kiinteä aine sisältää kilogrammaa kohden 641 g TiCl_3 :a ja 79 g esipolymeroitunutta eteeniä, ts. 12 paino-% esipolymeeria suhteessa kyseisen kiinteän aineen sisältämään TiCl_3 -määrään.

2. Propeenin suspensiopolymerointi nestemäisessä monomeerissa

Autoklaaviin, jonka tilavuus on 5 l ja joka on kuivattu sitä ennen, lisätään seuraavat aineosat, samalla kun sitä huuhdotaan kuivalla typellä:

osassa 1 kuvattu katalyyttinen kiinteä aine - (57 mg), dietyyli-alumiinikloridi (DEAC, 392 mg) heksaani-liuoksen muodossa, jonka väkevyys on 200 g/l,

vety (osapaine noin 1 baari) ja

nestemäinen propene (3 l).

Reaktoria pidetään 3 tuntia lämpötilassa 70 °C, ylimääräinen propeenit lasketaan sitten pois ja saadaan talteen kuivaa polymeeriä aktiivisuudella $\alpha = 5048$; polymeeri sisältää 20,5 ppm titaania ja sillä on seuraavat ominaisuudet:

AD = 470

fTri = 93

II = 96

MFR = 10,2

10 **Esimerkki 2**

Katalyyttinen kiinteä aine valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Esipolymerointi toteutetaan kuitenkin syöttämällä esipolymerointireaktion alussa vetyä osapaineella 0,1 baaria.

15 Tällä tavalla saatava, kuivattu, katalyyttinen kiinteä aine sisältää 772 g TiCl_3 :a ja 79 g esipolymeroitunutta eteeniä.

Propeenilla tehtävässä polymerointikokeessa, jota on kuvattu esimerkissä 1, käytettäessä tämä katalyyttinen kiinteä aine tuottaa aktiivisuudella 4928 polypropeenia, jonka AD on 490, MFR 6,2 ja fTri 92.

Esimerkki 3R

Tämä esimerkki esitetään vertailun vuoksi.

25 Katalyyttinen kiinteä aine valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla mutta syöttäen eteenin sijasta propenikaasua paineella 2 baaria. Syöttöä jatketaan noin 45 minuuttia, jotta saadaan aikaan 65 kg esipolymeroitunutta propeenia/kg lopputuotetta.

30 Esipolymerointivaiheesta peräisin olevat poisteet sisältävät 15 paino-% propeenipolymeeriä, ts. 68 % reaktioseokseen syötetystä propeenista. Tämä polymeeri on viskoosin massan muodossa.

35 Haluttaessa kuivata näin saatava katalyyttinen kiinteä aine esimerkin 1, osan 1, mukaisissa olosuhteissa saadaan tiivis massa, jota ei voida käyttää sellaisenaan

polymeroinnissa ja joka mekaanisen hajotuksen jälkeen sisältää yhä yli 25 paino-% kokkareita, jotka ovat kooltaan yli 1 mm.

Patenttivaatimukset:

1. Kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin pohjautuva katalyyttinen kiinteä aine, jota voidaan käyttää α -olefiinien polymeroimiseen stereospesifisesti ja joka saadaan aikaan menetelmällä, joka käsittää ainakin seuraavat vaiheet:

(a) titaanitettrakloridin (TiCl_4) pelkistämisen orgaanisella alumiiniyhdisteellä titaanitrikloridiin (TiCl_3) pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen aikaansaamiseksi ja

(b) TiCl_3 :iin pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen käsittelyn yhtäaikaaisesti tai perätysten elektro-neja luovuttavalla yhdisteellä ja halogenoidulla yhdisteellä sekä

(c) aktivoinnin saattamalla se kosketuksiin aktivointiaineen kanssa; t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) tulokseksi saatava pelkistetty kiinteä aine, joka pohjautuu TiCl_3 :iin, sisältää lisäksi noin 1 - 1 000 paino-% esipolymeroitunutta eteeniä suhteessa TiCl_3 :n määrään.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttinen kiinteä aine, t u n n e t t u siitä, että aktivointiaineena orgaanisia alumiiniyhdisteitä tai organoalumiiniyhdisteiden ja aromaattisten hydroksyyliyhdisteiden, joissa hydroksyyliiryhmä on steerisesti estynyt, välisiä reaktiotuotteita.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen katalyyttinen kiinteä aine, t u n n e t t u siitä, että sitä on kuivattu, kunnes nestemäisen hiilivetylaimennusaineen pitoisuus siinä on korkeintaan 1 paino-% katalyyttisen kiinteän aineen kokonaismassasta.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen katalyyttinen kiinteä aine, t u n n e t t u siitä, että esipolymeroituneen eteenin määrä on noin 2 - 20 paino-% suhteessa TiCl_3 :n määrään.

5. Menetelmä sellaisen katalyyttisen kiinteän aineen valmistamiseksi, joka pohjautuu kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin ja jota voidaan käyttää α -olefiinien polymeroimiseen stereospesifisesti, joka menetelmä käsittää ainakin seuraavat vaiheet:

(a) titaanitettrakloridin (TiCl_4) pelkistämisen orgaanisella alumiiniyhdisteellä titaanitrikloridiin (TiCl_3) pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen aikaansaamiseksi ja

(b) TiCl_3 :iin pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen käsittelyn yhtäaikaaisesti tai perätysten elektro-neja luovuttavalla yhdisteellä ja halogenoidulla yhdisteellä sekä

(c) aktivoinnin saattamalla se kosketuksiin akti-vointiaineen kanssa; t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) tulokseksi saatava pelkistetty kiinteä aine, joka pohjautuu TiCl_3 :iin, saatetaan kosketuksiin pienen määrän kanssa eteeniä polymerointiolosuhteissa kiinteän aineen aikaansaamiseksi, joka sisältää noin 1 - 1 000 paino-% esipolymeroitunutta eteeniä suhteessa TiCl_3 :n määrään.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenin esipolymerointi toteutetaan suspensiossa, joka sisältää TiCl_3 :iin pohjautuvaa pelkistettyä kiinteätä ainetta inertissä hiilivetylaimennusaineessa.

7. Patenttivaatimusten 5 ja 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteeni lisätään suoraan pelkistysvaiheessa (a) syntyvään reaktioseokseen.

8. Patenttivaatimusten 5 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä eteenimäärä on noin 2 - 20 paino-% suhteessa TiCl_3 :n määrään ilmaistuna.

9. Patenttivaatimusten 5 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteeniä käytetään niin, että sen osapaine on noin 0,2 - 3 baaria.

10. Patenttivaatimusten 5 - 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että eteeni saatetaan kosketuksiin TiCl_3 :n kanssa ajaksi, joka vaihtelee noin 2 minuutista noin 5 tuntiin.

5 11. Patenttivaatimusten 5 - 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että TiCl_3 :iin pohjautuvan, pelkistetyn, kiinteän aineen suspension lämpötila on esipolymeroinnin aikana noin 30 - 80 °C.

10 12. Patenttivaatimusten 5 - 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että esipolymeroinnin aikana lisätään esipolymerin keskimääräisen moolimassan säätelyyn soveltuvaa ainetta.

15 13. Patenttivaatimusten 5 - 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että esipolymerointi toteutetaan silikoniöljyn ollessa läsnä.

20 14. Patenttivaatimusten 5 - 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että se käsittää lisäksi kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin pohjautuvan katalyyttisen kiinteän aineen kuivauksen, kunnes nestemäisen hiilivetylaimennusaineen pitoisuus siinä on korkeintaan 1 paino-% katalyyttisen kiinteän aineen kokonaismassasta.

25 (15.) Menetelmä α -olefiinien polymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi sellaisen katalyyttisysteemin ollessa läsnä, joka sisältää kokatalyyttiä, jona käytetään jaksollisen järjestelmän ryhmään Ia, IIa tai IIIa kuuluvien metallien orgaanisia yhdisteitä, sekä katalyyttistä kiinteätä ainetta, joka pohjautuu kompleksin muodossa olevaan titaanitrikloridiin ja joka on valmistettu menetelmällä, joka käsittää ainakin seuraavat vaiheet:

30 (a) TiCl_4 :n pelkistämisen orgaanisella alumiiniyhdisteellä TiCl_3 :iin pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen aikaansaamiseksi ja

(b) TiCl_3 :iin pohjautuvan pelkistetyn kiinteän aineen käsittelemisen yhtäaikaaisesti tai perätysten elektro-

neja luovuttavalla yhdisteellä ja halogenoidulla yhdisteellä sekä

(c) aktivoinnin saattamalla se kosketuksiin aktivointiaineen kanssa; t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) tulokseksi saatava pelkistetty kiinteä aine, joka
5 pohjautuu TiCl_3 :iin, sisältää lisäksi noin 1 - 1 000 paino-% esipolymeroitunutta eteeniä suhteessa TiCl_3 :n määrään.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisysteemi sisältää
10 myös kolmatta aineosaa, jona käytetään elektroneja luovuttavia yhdisteitä.

17. Patenttivaatimusten 15 ja 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä sovelletaan propeenin homo- tai kopolymerointiin suspensiossa, jossa suspendoivana aineena on inertti hiilivetylaimennusaine.
15

18. Patenttivaatimusten 15 ja 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä sovelletaan propeenin homo- tai kopolymerointiin suspensiossa, jossa suspendoivana aineena toimii nestemäinen monomeeri.

20 19. Patenttivaatimusten 15 ja 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä sovelletaan propeenin homo- tai kopolymerointiin kaasufaasissa.