



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57957

C (45) Patentti myönnetty 10 11 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 4/60, 10/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2553/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	30.08.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	30.08.74
(41) Tulit julkaistuksi — Blivit offentlig	09.03.75
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	08.09.73

28.12.73 Japani-Japan(JP) 101489/73,
2538/74

- (71) Solvay & Cie., rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles, Belgia-Belgien(BE)
- (72) Yozo Kondo, Okazaki-shi, Aichi-ken, Mitsuhiro Mori, Sobue-cho Nakashima-gun, Aichi-ken, Seiichi Tokumaru, Omuta-shi, Fukuoka-ken, Minoru Ozeki, Haibara-gun, Shizuoka-ken, Jiro Hayakawa, Toyohashi-shi, Aichi-ken, Toshikazu Kasai, Yamaguchi-shi, Yamaguchi-ken, Japani-Japan(JP)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä eteenin matalapainepolymeroimiseksi ja menetelmässä käytetty katalyyttikompleksi - Förfarande för lågtryckspolymerisering av eten och vid förfarandet använt katalysatorkomplex

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää eteenin olefiinien matalapainepolymeroinnin suorittamiseksi ja siihen käytettyjä katalyyttejä.

On tunnettua, että olefiinien matalapainepolymeraatioon voidaan käyttää katalyyttijärjestelmiä, jotka sisältävät siirtymämetallin johdannaisista ja organometallista yhdistettä.

Toiminimen Solvay & Cie nimissä olevasta GB-patentista 1 140 649, 17. lokakuulta 1967, on myös tunnettua, että edellä mainittujen katalyyttijärjestelmien siirtymämetallin johdannaisena voidaan käyttää kiinteätä ainetta, joka on saatu reagoittamalla siirtymämetallin halogeenijohdannainen 2-arvoisen metallin kuten magnesiumin, happiyhdisteen kanssa. Tällöin saadut katalyyttijärjestelmät ovat hyvin aktiivisia kun niitä verrataan niiden kanssa, joissa siirtymämetallin halogeenijohdannaisista käytetään sellaisenaan.

Toiminimen Solvay & Cie nimissä olevassa FI-patentissa 56 192 on esitetty katalyyttijärjestelmiä, joissa on yksi komponentti, joka saadaan reagoittamalla keskenään:

- (a) metallin orgaaninen happiyhdiste, kuten magnesiumalkoholaatti tai -feno-
laatti
- (b) siirtymämetallin orgaaninen happiyhdiste
- (c) aluminiumhalogenidi.

Niitä katalyyttijärjestelmiä käyttäen on mahdollista valmistaa katalyytti-
sen aktiviteetin ollessa suuri polyolefiineja, joille on tunnusomaista korkea
keskimääräinen molekyylipaino ja erittäin hyvä iskulujuus.

Katalyyttijärjestelmien valmistuksella FI-patentin 56 192 mukaan on
kuitenkin eräitä haittoja, jotka johtuvat orgaanisten happiyhdisteiden (a)
käyttämisestä, jotka ovat epästabiileja ja/tai alttiit välittömälle hydro-
lyysille. Nämä yhdisteet ovat yleensä myös vaarallisia käsitellä. Ne on sen
vuoksi varastoitava ja kuljetettava inertisissä olosuhteissa ja käsiteltävä
huolella. Lisäksi niitä ei ole kaupasta saatavissa. Niitä käyttäen valmiste-
tuilla katalyyttikomponenteilla on usein myös huonot valumisominaisuudet (nii-
den rakeisuus voi myös olla liian hieno).

Nyt on huomattu, että katalyyttijärjestelmiä, joille on luonteenomaista
samat edut kuin edellä on esitetty, voidaan valmistaa käyttämättä orgaanista
napetettua yhdistettä (a) helposti saatavista tuotteista.

Keksinnön muut edut käyvät ilmi seuraavasta selostuksesta.

Keksinnön kohteena on menetelmä eteenin matalapainepolymeroimiseksi
katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka koostuu alumiiniorgaanisesta yhdis-
teestä (komponentti B) ja kiinteästä katalyyttikompleksista (komponentti A),
joka sisältää magnesiumia, aluminiumhalogenidista peräisin olevaa alumiinia
ja vähintään yhtä jaksottaisen järjestelmän ryhmän IVa, Va tai VIa metallia
(Tr), joka on peräisin mainitun metallin (Tr) orgaanisesta happiyhdisteestä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että käytetään kata-
lyyttisysteemiä, jonka komponentti A on valmistettu saattamalla reagoimaan
keskenään seuraavat yhdisteet:

- (1) metallinen magnesium;
- (2) orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on 1-12 hiiliatomia sisältävä
alkonoli tai hiilivetysilanoli;
- (3) orgaaninen happiyhdiste, jonka kaava on $[\text{TrO}_x(\text{OR}')_y]_m$, jossa Tr
on titaani, zirkonium tai vanadiini, R' on 1-10 hiiliatomia sisältävä alkyyli-
ryhmä, x' ja y ovat lukuja $x' \geq 1$, $y > 0$, jotka sopivat yhteen Tr:n valenssin
kanssa ja m on kokonaisluku;
- (4) aluminiumkloridi, jonka kaava on $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, jossa R on 1-20 hiili-
vetyatomia sisältävä hiilivetyryhmä ja $0 \leq x < 3$.

Katalyyttikomponentin A valmistamiseen käytetty metallinen magnesium (1) voi olla missä tahansa fysikaalisessa muodossa, joka soveltuu kemialliseen reaktioon, kuten jauheen, rakeiden, ohuiden kalvojen, nauhojen tai lastujen muodossa. Esillä olevassa keksinnössä voidaan käyttää orgaanisten reaktioiden suorittamiseen tavallisesti käytettyjä laatuja.

Esillä olevan keksinnön mukaan yhdisteelle (2) käytetyllä termillä "orgaaninen hydroksiyhdiste" tarkoitetaan orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin yhden hydroksyyli-ryhmän sidottuna hiili- tai piiatomiin. Yhdiste (2) on yhdiste, joka sisältää 1-12 hiiliatomia hydroksyyli-ryhmää kohti, edullisesti 1-6 hiiliatomia hydroksyyli-ryhmää kohti. Nämä yhdisteet voivat olla suoraketjuisia tai haarautuneita alifaattisia yhdisteitä tai alisyklisiä tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä yhdisteitä, aromaattiset ja heterosykliset yhdisteet ja niiden substituutiojohdannaiset ovat myös sopivia. Ne voivat erityisesti olla joitakin seuraavista yhdistelajeista: alkyyli-, sykloalkyyli-, alkenyyli-, sykloalkenyyli-, aryyli-, alkyyliaaryli- ja aarylialkyyliyhdisteet.

Erityisen sopivia yhdisteitä (2) ovat 1-arvoiset ja moniarvoiset alkoholit, jotka sisältävät 1-12, edullisesti 1-6 hiiliatomia molekyylissään. Ne voivat olla tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä, suoraketjuisia tai haarautuneita, alifaattisia tai alisyklisiä alkoholeja. Ne voivat myös olla aromaattisia tai heterosyklisiä alkoholeja. Muita sopivia yhdisteitä ovat hiilivetyksilanolit, jolloin hiilivetyradikaalien hiiliatomien lukumäärä vastaa edellä määriteltyny.

Yhdisteinä (2), joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön puitteissa, voidaan mainita mm. seuraavat:

- tyydytetty tai tyydyttämättömät suoraketjuiset tai haarautuneet 1- ja moniarvoiset alifaattiset alkoholit: esim. metanoli, etanoli, butanoli, isobutanoli, isopentanol, oktanoli ja niiden tapaiset; allyylialkoholi; etyleeniglykoli;
- substituoitui tai substituoimattomat, tyydytetty tai tyydyttämättömät 1-arvoiset alisykliset alkoholit: esim. syklopentanol, sykloheksanol ja niiden tapaiset; 3-syklopenten-1-oli;
- substituoitui tai substituoimattomat 1- tai moniarvoiset aromaattiset alkoholit: esim. fenoli, bentsyylialkoholi, o-, m- ja p-kresolit, ksylolit, resorsinoli, hydrokinoni ja niiden tapaiset; α - ja β -naftolit ja niiden tapaiset;
- heterosykliset alkoholit: esim. 3-hydroksi-piperidiini;
- alkyyli- ja aarylisilanolit: esim. trimetyylisilanol, trifenyylisilanol.

Titaanin, zirkoniuumin ja vanadiinin $\overline{\text{metalli (Tr)}}$ happea sisältävällä orgaanisella yhdisteellä (3) tarkoitetaan mitä tahansa tällaista yhdistettä, jossa orgaaninen radikaali on kiinnittynyt metalliin (Tr) hapen välityksellä; yhdisteet, jotka sisältävät metalli-halogeenisidoksia, eivät sisälly esillä olevan keksinnön puitteisiin. Kuitenkin voidaan käyttää myös yhdisteitä, jotka sisältävät metalli-happisidoksia, ja kondensoituja yhdisteitä, jotka sisältävät metalli-happi-metallisidossarjoja, edellyttäen, että niissä on ainakin yksi sarja metalli-happi-orgaaninen radikaali-sidoksia molekyyliä kohti.

Parhaat tulokset saadaan käyttämällä metallina (Tr) titaania. Metalliin (Tr) hapen välityksellä kiinnittyneet orgaaniset radikaalit ovat suoraketjuisia tai haarautuneita alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 1-10 hiiliatomia. Parhaat tulokset saadaan niiden sisältäessä 1-6 hiiliatomia.

Yhdiste (3) voidaan esittää yleisen kaavan $[\text{Tr}, \text{O}_{x'}, (\text{OR}')_y]_m$ avulla, jossa Tr on titaani, zirkonium tai vanadiini, R' on 1-10 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, x' ja y ovat lukuja, jotka määritellään seuraavasti: $x' \geq 0$ ja $y > 0$, ja ne ovat yhteensopivia Tr-metallin valenssin kanssa, ja m on kokonaisluku. On edullista käyttää yhdisteitä (3), joissa x' määritellään seuraavasti: $0 \leq x' \leq 1$ ja m määritellään seuraavasti: $1 \leq m \leq 6$.

Yhdisteinä (3), joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön puitteissa, voidaan mainita mm. seuraavat:

- alkoksidit, esim. $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{ONC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{ONC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{Oic}_4\text{H}_9)_4$, $\text{V}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$ ja $\text{Zr}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$;
- fenolaatit, esim. $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$;
- oksialkoksidit, esim. $\text{VO}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3$;
- kondensoidut alkoksidit, esim. $\text{Ti}_2\text{O}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_6$; ja
- enolaatit, esim. titaaniasetyyliasetonaatti.

Sellaisten yhdisteiden (3) käyttäminen, jotka sisältävät useita erilaisia orgaanisia radikaaleja, sisältyy myös esillä olevan keksinnön puitteisiin, samoin myös ynden ja saman metallin useiden erilaisten happea sisältävien orgaanisten yhdisteiden käyttäminen sekä eri metallien useiden happea sisältävien orgaanisten yhdisteiden käyttö.

Katalyyttikomponentin A valmistukseen käytetty yhdiste (4) on alumiinikloridi, jonka kaava on $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$; jossa: R on hiilivetyradikaali, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja edullisesti 1-6 hiiliatomia ja x on luku, joka määritellään seuraavasti: $0 \leq x < 3$. R on edullisesti tyydytetty alifaattinen radikaali, tyydytetty alisyklinen radikaali tai aromaattinen radikaali. Parhaat tulokset saavutetaan, kun R on alkyyliryhmä, ja $0 < x < 2$. Esimerkkeinä alumiiniklorideista, joita voidaan käyttää keksinnön mukaan, voidaan mainita AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{ic}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan ei yhdisteen (4) tarvitse välttämättä

olla yksi ainoa yhdiste. Erityisesti voidaan käyttää yhdessä tai peräkkäisesti yhtä kaavan $AlCl_3$ mukaista yhdistettä ja yhtä kaavan AlR_3 mukaista yhdistettä.

Katalyyttikomponentin A muodostavaa kiinteitä komplekseja voidaan valmistaa eri menetelmien mukaan. Kutakin yhdistettä (2), (3) ja (4) voidaan käyttää, kun operaatio-olosuhteet ovat sopivia, kiinteässä tilassa, nestemäisessä tilassa, liuoksen muodossa tai höyryn tai kaasun muodossa.

On edullista valmistaa katalyyttikomponenttia A nestemäisessä väliaineessa, haluttaessa inertisen laimennusaineen läsnäollessa, joka on edullisesti sellainen laimennusaine, johon ainakin yksi reaktiokomponenteista on liukoinen. Itse asiassa voidaan käyttää kaikkia liuottimia, joita yleensä käytetään preparatiivisessa orgaanisessa kemiassa. On kuitenkin edullista käyttää alkaaneja ja sykloalkaaneja, joiden molekyyli sisältää 4-20 hiiliatomia, esim. isobutaania, n-pentaania, n-heksaania, sykloheksaania, metyyliisikloheksaania tai dodekaaneja. Laimennusainetta käytettäessä on edullista, että liuenneen reaktiokomponentin (reaktiokomponenttien) kokonaiskonsentraatio on suurempi kuin 5 paino-% ja edullisesti suurempi kuin 20 paino-%, laskettuna laimennusaineesta.

Mitä tulee reaktiokomponenttien lisäysjärjestykseen, ne lisätään edullisesti magnesiumiin numerojärjestyksessä: so. ensiksi yhdiste (2), sen jälkeen yhdiste (3) ja lopuksi yhdiste (4) tai yhdisteet (2) ja (3) yhdessä ja sen jälkeen yhdiste (4) tai yhdiste (2) ja sen jälkeen yhdisteet (3) ja (4) yhdessä.

Erään edullisen menetelmän mukaan magnesium sekoitetaan yhdisteiden (2) ja (3) kanssa ja seosta kuumennetaan ja vanhennetaan. Kuumennus ja vanhentaminen suoritetaan edullisesti palautusjäähdyttäjää käyttäen ja/tai kohotetussa lämpötilassa reaktion väliaineen ollessa nestemäinen. Siinä tapauksessa, että reaktantit ovat kiinteitä aineita, ne suspendoidaan tai liuotetaan, edullisesti edellä mainittuun laimennusaineeseen tai sulatetaan, mikäli tämä ei aiheuta niiden hajoamista. Jos yksi reaktanteista on neste kuumennuslämpötilassa, voidaan sitä käyttää reaktion väliaineena. Joka tapauksessa voidaan sekoittaminen suorittaa nestemäisen laimennusaineen läsnäollessa. Kuumennuslämpötila riippuu yhdisteiden (2) ja (3) luonteesta ja valitaan edullisesti väliltä 30-150°C. Kuumennus- ja vanhentamisaika ei ole kriittillinen ja se on yleensä 30 minuutista 15 tuntiin, edullisesti 1-6 tuntia.

Edellä kuvattua menetelmää käytäntöön sovellettaessa voidaan kuumentamista ja vanhentamisreaktiota kiihdyttää lisäämällä yhtä tai useampaa tällä alalla hyvin tunnettua ainetta, jotka kykenevät reagoimaan metallisen magnesiumin kanssa tai muodostamaan adduktin sen kanssa, kuten jodia, merkurikloridia, ksyleeniä ja alkyylihaloideja ja polaarisia aineita, kuten orgaanisen hapon estereitä ja orgaanisia happoja.

Sen jälkeen kun kuumentaminen ja vanhentamisreaktio on saatu loppuun, poistetaan mahdollisesti läsnäolevat alhaalla kiehuvat aineet edullisesti tislamalla.

Tällöin saatu vanhennettu aineeseos on yleensä homogeeninen nestemäinen aine. Näin saatu vanhennettu ainekokoomus saatetaan sen jälkeen kosketukseen yhdisteen (4) kanssa, edullisesti edellä kuvatun luonteisen inertin laimennusaineen läsnäollessa. Tämän reaktion kesto aika ja lämpötila eivät ole kriittisiä, lämpötila on yleensä alle 200°C , edullisesti välillä $0-60^{\circ}\text{C}$. Kesto aika on yleensä 1-8 tuntia, edullisesti välillä 2-4 tuntia. Siinä tapauksessa, että käytetään peräkkäisesti yhtä kaavan AlCl_3 mukaista yhdistettä (yhdiste 4a) ja yhtä kaavan AlR_3 mukaista yhdistettä (yhdiste 4b) tähän reaktioon, kuten edellä on esitetty, ovat reaktio-olosuhteet samanlaiset kuin yhtä ainoata yhdistettä (4) käytettäessä. Ensimmäinen reaktio yhdisteen (4a) kanssa suoritetaan kuitenkin sen jälkeen yleensä kuumentuen palautusjäädyttäjää käyttäen 30 minuutista 5 tuntiin, edullisesti 1-3 tuntia.

On kuitenkin suositeltavaa, että hapen ja veden läsnäolo eliminoidaan huolellisesti komponentin (A) valmistuksen aikana.

Reaktiokomponenttien lisäysnopeus ei myöskään ole kriittinen. On suotavaa, ettei se ole sellainen, että liian nopean reaktion johdosta tapahtuu reaktioväliaineen äkillinen kuumentuminen. Reaktio voidaan suorittaa jatkuvasti tai jaksottaisesti.

Käytännössä tapahtuu lisäksi usein niin, että nestemäisenä pidetty yhdiste (4) kykenee liuottamaan tuotteen, joka on saatu antamalla magnesiumin reagoida yhdisteen (2) kanssa. Tällöin voidaan välttyä inertin laimennusaineen käytöltä. Jos näin ei ole asianlaista ja koska on edullista, että vanhennettu ainekokoomus saatetaan kosketukseen yhdisteen (4) kanssa nestemäisessä tilassa, on kuitenkin myös mahdollista käyttää piin tai erityisesti alumiinumin happea sisältävää orgaanista yhdistettä, joka on nestemäinen ja joka kykenee liuottamaan ensin mainitun, so. metallin (Tr) happea sisältävän orgaanisen yhdisteen (yhdiste (3)). Mainitun toisen happea sisältävän orgaanisen yhdisteen rakenne, voidaan määrittellä samoilla termeillä kuin yhdiste (3) ja erityisinä esimerkkeinä tällaisista käyttökelpoisista happea sisältävistä orgaanisista yhdisteistä ovat $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ja $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

Seuraavassa esitetään yhdisteiden (2), (3) ja (4) määrät, joita edullisesti käytetään.

Metallisen magnesiumin (1) ja yhdisteen (2) kokonaismäärät ovat yleensä sellaiset, että suhde Mg/yhdiste (2) on pienempi kuin 1 mol (gramma-atomi) moolia kohti ja edullisesti pienempi kuin 0,5 mol/mol. Parhaat tulokset saadaan silloin kun mainittu suhde on suunnilleen 0,3 mol/mol.

Yhdisteen (3) kokonaismäärä on sellainen, että atomisuhde Mg/metalli (Tr) on välillä 20 - 0,05 mol/mol, edullisesti välillä 5 - 0,2 mol/mol. Parhaat tulokset saadaan silloin, kun mainittu atomisuhde on suunnilleen 0,5.

Yhdistettä (4) käytetään yleensä sellainen määrä, että magnesiumin atomisuhde yhdisteen (4) alumiiniin on välillä 10 - 0,01 mol/mol, edullisesti 1 - 0,05 mol/mol. Parhaat tulokset saadaan silloin, kun mainittu atomisuhde on suunnilleen 0,2. Siinä tapauksessa, että katalyyttikomponentin A valmistus suoritetaan

käyttämällä peräkkäisesti yhdistettä (4a) ja yhdistettä (4b), on magnesiumin atomisuhde aluminiumiin yhdisteessä (4a) edullisesti välillä 4 - 0,02 mol/mol, ja sen jälkeen käytetään yhdistettä (4b), jolloin yhdisteen (4b) aluminiumin atomisuhde yhdisteen (3) metalliin (Tr) on edullisesti suurempi kuin 0,30 mol/mol.

Lopuksi, mikäli käytetään edellä määriteltäviä yhdistettä (5), ovat käytettävät magnesiumin ja yhdisteen (5) määrät edullisesti sellaiset, että magnesiumin määrän ja yhdisteen (5) määrän välinen suhde on välillä 0,01 - 100 moolia moolia kohti. Tämä suhde on edullisesti välillä 0,1 - 10 moolia moolia kohti. Parhaat tulokset on saatu silloin, kun se on välillä 0,5 - 1,5 moolia moolia kohti.

Keksinnön mukaan valmistetut katalyyttikomponentit A ovat kiinteitä aineita. Ne ovat liukenemattomia alkaaneihin ja sykloalkaaneihin, joita voidaan käyttää laimennusaineina. Niitä voidaan käyttää polymeroimiseen siinä muodossa kuin ne saadaan tarvitsematta erottaa niitä reaktion väliaineesta. Siinä tapauksessa, että reaktion väliaine on nestemäinen, on mahdollista erottaa ne haluttaessa esimerkiksi suodattamalla, dekantoimalla tai sentrifugoimalla.

Erottamisen jälkeen voidaan katalyyttikomponentti A pestä ylimääräisten reaktiokomponenttien eliminoimiseksi, jotka vielä saattavat olla tarttuneena niihin. Tähän pesuun voidaan käyttää jotain inerttiä laimennusainetta, esimerkiksi jotain niistä, joita voidaan käyttää reaktion väliaineen aineksina, esim. alkaaneja ja sykloalkaaneja. Pesun jälkeen voidaan katalyyttikompleksit myös kuivata, esimerkiksi johtamalla kuivan typpikaasun virta niiden yli, tai tyhjiössä.

Keksinnön mukaan valmistettujen katalyyttikomponenttien A muodostumismekanismia ei täysin ymmärretä. Katalyyttikompleksien alkuaineanalyysi erottamisen ja pesun jälkeen osoittaa, että ne ovat kemiallisesti yhtyneitä komplekseja, so. kemiallisten reaktioiden tuotteita eivätkä vain sekoittamisen tai adsorptioilmiön seurausta.

Pesun jälkeen voidaan katalyyttikomponenttia A varastoida jauhemaisessa muodossa. Mainittujen katalyyttikomponenttien kaksi tärkeätä etua ovat niiden erittäin hyvä varastointikestävyys ja metallin (Tr) rajoitettu häviö mahdollisen pesuvaiheen aikana, jolloin metallin (Tr) ollessa titaani, yleensä yli 80 paino-% pysyy yhtyneenä katalyyttikomponenttiin A; tämän johdosta pesunesteiden puhdistuskäsittely helpottuu suuresti.

Keksinnön katalyyttikomponentit A, joiden tarkkaa luonnetta ei myöskään täysin ymmärretä, sisältävät magnesiumia, metallia (Tr), aluminiumia ja halogeenia vaihtelevissa määrissä. Ne sisältävät useimmiten kg kohti 10-150 g magnesiumia, 20-250 g metallia (Tr), yli 10 g aluminiumia ja 200-700 g halogeenia. Niille on luonteenomaista suuri ominaispinta-ala, joka on useimmiten yli $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ja voi olla niinkin suuri kuin $300\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksinnön mukaiset katalyyttijärjestelmät sisältävät myös organometallista yhdistettä (komponentti B), joka toimii aktivaattorina, nimittäin jaksottaisen järjestelmän ryhmien I - III metallin orgaanista yhdistettä, esim. litiumin, magnesiumin, sinkin tai aluminiumin orgaanista yhdistettä. Parhaat tulokset on saatu aluminiumin orgaanisilla yhdisteillä.

On mahdollista käyttää täysin alkyloituja yhdisteitä, joiden alkyyliketju sisältää 1-20 hiiliatomia ja joka on suoraketjuinen tai haarautunut, esimerkiksi n-butyylilitiumia, dietyylimagnesiumia, dietyylisinkkiä, trimetyylialuminiumia, trietyylialuminiumia, tri-isobutyylialuminiumia, tri-n-butyylialuminiumia, tri-isobutyylialuminiumia, tri-n-butyylialuminiumia, tri-n-desyylialuminiumia, tetraetyylitinaa tai tetrabutyylitinaa. On kuitenkin suositeltavaa käyttää trialkyylialuminiumia, jonka alkyyliketjut sisältävät 1-10 hiiliatomia ja ovat joko suoraketjuisia tai haarautuneita.

On myös mahdollista käyttää alkyylimetallihydridejä, joissa alkyyliradikaalit sisältävät myös 1-20 hiiliatomia, esim. di-isobutyylialuminiumhydridiä tai trimetyylitinahydridiä, ja alkyylimetallihalogenideja, joissa alkyyliradikaalit tällöin sisältävät 1-20 hiiliatomia, esim. etyylialuminiumseskvikloridia, dietyylialuminiumkloridia tai di-isobutyylialuminiumkloridia. Lopuksi on myös mahdollista käyttää organo-aluminiumyhdisteitä, jotka on saatu reagoittamalla trialkyylialuminium- tai dialkyylialuminiumhydridejä, joiden radikaalit sisältävät 1-20 hiiliatomia, diolefiinien kanssa, jotka sisältävät 4-20 hiiliatomia, ja erityisesti yhdisteitä, jotka tunnetaan isoprenyylialuminiumeina.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan soveltaa eteenin polymeraatioon. Se on sovellettavissa myös eteenin kopolymeraatioon diolefiinien kanssa, jotka sisältävät edullisesti 4-20 hiiliatomia. Nämä diolefiinit voivat olla konjugoitumattomia alifaattisia diolefiineja, esim. heksadieeni-1,4; monosyklisiä diolefiineja, esim. 4-vinyylisyklohekseni, 1,3-divinyylisykloheksaani, syklopentadieeni tai syklo-oktadieeni-1,5; alisyklisiä diolefiineja, joissa on endosyklinen silta, esim. disyklopentadieeni tai norbornadieeni, tai konjugoituja alifaattisia diolefiineja, esim. butadieeni tai isopreeni.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa erityisen hyvin etyleenin homopolymeerien ja kopolymeerien valmistukseen, jotka sisältävät vähintään 90 mooli-% ja edullisesti 95 mooli-% etyleeniä.

Polymeraatio voidaan suorittaa jollakin sopivalla menetelmällä; erityisesti se voidaan suorittaa liuoksessa tai suspensiossa, liuottimessa tai hiilivetylaimennusaineessa tai jopa kaasufaasissa. Liuoksessa tai suspensiossa suoritettuihin prosesseihin voidaan käyttää samanlaisia liuottimia ja laimennusaineita, joita voidaan käyttää katalyyttikomponentin A valmistukseen. Nämä ovat edullisesti alkaaneja tai sykloalkaaneja, esim. butaani, pentaani, heksaani, heptaani, sykloheksaani, metyyylisykloheksaani tai näiden seokset. On myös mah-

dollista suorittaa polymeraatio monomeerissä tai yhdessä monomeereistä, jos tämä pysytetään nestetilassa.

Polymeraatiopaine voi yleensä olla ilmakehän paineen ja 100 kg/cm^2 suuruisen paineen välillä ja se on edullisesti välillä $1,5 - 50 \text{ kg/cm}^2$. Lämpötila voi yleensä olla välillä $20-200^\circ\text{C}$; kun tarkoituksena on polymeroida eteeniä, ja erityisesti välillä $50-120^\circ\text{C}$, kun polymeraatio suoritetaan suspensiossa ja välillä $120-150^\circ\text{C}$, kun polymeraatio suoritetaan liuoksessa. Polymeraatio voidaan suorittaa jaksottaisesti tai jatkuvasti.

Katalyyttikomponentit A ja B voidaan lisätä polymeraation väliaineeseen erikseen. Sitävastoin ne voidaan kuitenkin haluttaessa saattaa kosketukseen lämpötilassa, joka on välillä $-40 - 80^\circ\text{C}$ enintään kahden tunnin ajaksi ennen kuin ne johdetaan polymeraatioreaktoriin. On myös mahdollista saattaa ne kosketukseen toistensa kanssa useissa vaiheissa, tai yksi osa organometallista yhdistettä (komponentti B) voidaan lisätä ennen reaktoriin johtamista, tai voidaan käyttää useita erilaisia komponentteja B.

Komponentin B kokonaismäärä ei ole kriittinen, se voi yleensä olla välillä $0,02 - 50 \text{ millimoolia/dm}^3$ liuotinta, laimennusainetta tai reaktorin tilavuutta, ja se on edullisesti välillä $0,5 - 5 \text{ millimoolia/dm}^3$.

Katalyyttikomponentin A käytetty määrä voidaan sopivasti määrätä sen siirtymämetalli (Tr)-pitoisuuden mukaan. Se voi yleensä olla sellainen, että konsentraatio on välillä $0,001 - 2,5$ ja edullisesti välillä $0,005 - 1,5 \text{ mmol metallia/dm}^3$ liuotinta, laimennusainetta tai reaktorin tilavuutta.

Komponenttien A ja B määrien suhde ei myöskään ole kriittinen. Se voi yleensä olla sellainen, että organometallisen yhdisteen suhde siirtymämetalliin ilmaistuna suurena mol/mol on suurempi kuin 1 ja edullisesti suurempi kuin 10.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettujen polymeerien keskimääräistä molekyylipainoa, joka määritetään sulamisindeksin avulla, voidaan säätää lisäämällä polymeraation väliaineeseen yhtä tai useampaa molekyylipainoa muuttavaa ainetta, esim. vetyä, dietyylisinkkiä tai dietyylikadmiumia, alkoholia tai hiilidioksidia.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettujen homopolymeerien ominaispainoa voidaan myös säätää lisäämällä polymeraation väliaineeseen titaania, zirkoniuumin tai vanadiinin orgaanista happiyhdistettä. Tällöin on mahdollista valmistaa polyeteenejä, joiden ominaispaino on korkeapainemenetelmällä valmistettujen polyeteenien ominaispainon ja klassisten, erittäin tiheiden polyeteenien ominaispainon välillä.

Titaania ja vanadiinin alkoksidoista voidaan mainita erityisen tehokkaiksi ne, joiden alkoksiradikaalit sisältävät jokainen 1-20 hiiliatomia. Näitä alkoksidoja ovat $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ja $\text{Ti}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$.

Keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi valmistaa polyeteenejä tuottoisuuden ollessa yhtä suuri kuin mitä on saavutettu BE-patentissa 791 676 esitettyjen katalyyttijärjestelmien avulla. Tällöin eteeniä homopolymeeroitaessa on tuottoisuus ilmaistuna grammoina polyeteeniä grammaa kohti käytettyä katalyyttikompleksia yleensä yli 10 000 ja monissa tapauksissa yli 20 000. Aktiiviteetti laskettuna katalyyttikomponentissa A läsnäolevasta siirtymämetallin määrästä on myös yhtä korkea. Eteenin homopolymeraatiossa aktiiviteetti, ilmaistuna grammoina polyetyleenä grammaa kohti käytettyä siirtymämetallia, ylittää yleensä 50 000 ja monissa tapauksissa 100 000. Suotuisimmissa tapauksissa se on suurempi kuin 1 miljoonaa.

Tästä syystä voi keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetuissa polymeereissä katalyyttitähteiden pitoisuus olla erityisen alhainen. Erityisesti siirtymämetallin jäänöspitoisuus voi olla äärimmäisen alhainen. Juuri siirtymämetallien johdannaiset ovat erityisen hankalia katalyyttitähteissä määrättyjen värillisten kompleksien johdosta, joita muodostavat fenolisten hapetuksen-estoaineiden kanssa, joita yleensä sisältyy polyolefiinikoostumuksiin. Tästä syystä olefiinien polymeraatioon käytetyissä hyvin tunnetuissa menetelmissä, joissa käytetään siirtymämetalliyhdistettä sisältäviä katalyyttejä, on polymeerit puhaistettava katalyyttitähteistä, joita ne sisältävät, esimerkiksi käsittelemällä alkoholilla. Keksinnön mukaisessa menetelmässä on hankalien tähteiden pitoisuus niin alhainen, että on mahdollista jättää suorittamatta puhdistuskäsittely, joka on kallis operaatio, kun otetaan huomioon raaka-ainee, tarvittava energia ja huomattavat pääomakustannukset.

Samoin kuin BE-patentin 791 676 mukaisen menetelmän mukaan valmistetuille tuotteille on keksinnön mukaan valmistetuille polyeteeneille tunnusomaista huomattavan suuri iskulujuus. Tällöin keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla eteenin homopolymeereillä, joiden sulamisindeksi on noin 5, on iskulujuus määritettynä Izod-kokeen avulla noin 10 kg cm/cm lovea. Tunnettuja korkea-aktiivisia katalyyttijärjestelmiä käyttämällä valmistetuilla polyeteeneillä, joilla on sama sulamisindeksi, ei iskulujuus (mitattuna saman kokeen avulla) ole suurempi kuin noin 6 kg cm/cm lovea.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla saatuja polyeteenejä voidaan yleensä käyttää missä tahansa muovausmenetelmässä, niitä voidaan käyttää suulakepuristuksessa, ruiskupuristuksessa, suulakepuristuspuhallusmuovauksessa tai esimerkiksi kalanteroimismenetelmissä. Niitä voidaan käyttää edullisesti sovellutuksissa, joissa vaaditaan hyvää iskulujuutta, ja erityisesti rimahäkkien, tynnyrien, kuljetinlaattojen ja pullojen valmistukseen.

Lopuksi tämän keksinnön mukainen katalyyttijärjestelmä on oivallinen katalyytti puhallusmuovaukseen sopivien polymeerien valmistamiseksi. Puhallusmuovaukseen soveltuvilta polymeereiltä vaaditaan yleensä laajaa molekyylipainon

jakautuma-aluetta. Molekyyllipainon jakautuma-aluetta edustaa suunnilleen korkean kuormituksen sulamisindeksiin (HLMI määritettynä olosuhteissa E ASTM D-1238:n mukaan) suhde sulamisindeksiin (MI määritettynä olosuhteissa F ASTM D-1238:n mukaan), nimittäin HLMI/MI-arvo. Käytettäessä tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan myös valmistaa polymeeriä, jolla tämä HLMI/MI-arvo on yli 70, joka on sopiva puhallusmuovausta varten. Niinpä on huomattu, että tämän keksinnön mukainen katalyytti on sopiva ei ainoastaan polymeerien valmistamiseksi ruiskupuristusta varten vaan myös polymeerien valmistamiseksi puhallusmuovausta varten.

Lyhyesti sanottuna, esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan samoin taloudellisin eduin polymeerejä, joille on ominaista samat perusedut kuin niillä, jotka on saatu BE-patentin 791 676 mukaan. Esillä olevan keksinnön oivallinen teknillinen etu on siinä, että esillä olevan keksinnön mukaiset katalyyttijärjestelmät valmistetaan yksinkertaisemmalla tavalla ja että ei käytetä hankalaa magnesiumyhdistettä, joka vaatii tarkkaa valvontaa tai huoltoa valmistuksen, käsittelyn ja laatustandardien osalta. Lisäksi magnesiumin reaktio yhdisteiden (2) ja (3) kanssa on usein eksoterminen; ja reaktion lämpö voidaan tällöin ottaa talteen ja vastaavasti säästää jonkin verran energiakustannuksia komponentin A valmistuksen muissa vaiheissa. Sitä vastoin täytyy magnesiumyhdisteen ja siirtymämetallin yhdisteen seosta yleensä kuumentaa korkeammassa lämpötiloissa BE-patentin 791 676 mukaisessa menetelmässä.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista keksintöä, sitä millään tavalla kuitenkaan rajoittamatta.

Esimerkit 1-3

Kiinteiden katalyyttikompleksien (komponentit A) valmistus (Esimerkit 1a-3a)

Esimerkki 1a

Sekoittimella varustettuun 1000 cm³:n kolviin panostettiin 21 g (0,45 moolia) kuivattua etanolia; siihen lisäti 3,7 g (0,15 moolia) metallista magnesiumjauhetta ja 102 g (0,3 moolia) titaanitetrabutylaattia $[\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]$. Seosta sekoitettiin palautusjäähdyttäjällä varustetussa kolvissa 130°C:ssa 2 tuntia veden ja vesihöyryn poissaollessa samalla kun reaktiossa muodostunut vety poistettiin. Alhaalla kiehuvat aineet tislautuivat 90°C:ssa ja poistettiin reaktioseoksesta. Jäljelle jäävä seos (1) jäähdytettiin 60°C:seen. Sen jälkeen seokseen lisättiin 200 ml n-heksaania ja 95 g (0,75 moolia) etyyli-aluminiumdikloridia $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ lisättiin seokseen tipottain 4 tunnin kuluessa 45°C:ssa, jonka jälkeen reaktioseosta hämmennettiin 60°C:ssa tunnin ajan. Sen jälkeen reaktiotuotteeseen lisättiin n-heksaania ja se pestiin dekan-toimalla, so. pesu suoritettiin toistamalla vaiheita, joissa seosta hämmennettiin, sen annettiin seistä, sakan päällä oleva neste poistettiin ja jäännökseen lisättiin tuoretta n-heksaania, aina siihen asti, kunnes sakan päällä ole-

vassa nesteessä ei enää todettu kloori-ioneja. Saadun suspension tilavuus säädettiin 500 ml:ksi lisäämällä n-heksaania.

Kun näin muodostetun suspension titaaniipitoisuus määritettiin vedyllä kolorimetrin avulla menetelmän mukaan, joka on esitetty teoksessa G.O.Muller, *Praktikum der Quantitativen Chemische Analyse* (1957), sivu 243, huomattiin, että 10 ml suspensiota sisälsi 5,0 millimoolia titaaniyhdistettä. Tämän suspension pinnalla oleva neste poistettiin ja n-heksaani poistettiin kuivaamalla jäännös typen läsnäollessa, jolloin saatiin 72 g punertavan ruskeata jauhetta, jossa titaaniipitoisuuden todettiin olevan noin 15,9 paino-%.

Esimerkki 2a

Menetelmä oli sama kuin esimerkissä 1a lukuunottamatta seuraavia seikkoja: jäljelle jäävä seos (1) laimennettiin, jäähdytettynä 60°C:seen, 400 ml:lla n-heksaania. Sen jälkeen lisättiin kolvissa olevaan panokseen asteettain 100 g (0,75 moolia) aluminiumkloridia (AlCl_3) niin, että lämpötila pysyi 50°C:n alapuolella. Jälkeenpäin lämpötila kohotettiin ja reaktioseosta (2) hämmennettiin palauttaen 72°C:ssa 2 tuntia. Sen jälkeen tuote pestiin ja kuivattiin samoin kuin esimerkissä 1a. Tällöin saatiin 20 g valkoista jauhetta, jonka titaaniipitoisuus oli 4,30 paino-%.

Esimerkki 3a

Esimerkin 2a mukainen menetelmä toistettiin ja sen jälkeen kun reaktioseosta (2) oli hämmennetty palauttaen 72°C:ssa 2 tuntia se jäähdytettiin ja siihen lisättiin tipottain 44 g (0,385 moolia) trietyylialuminiumia [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] 45°C:ssa 4 tunnin kuluessa. Sen jälkeen kun seosta oli hämmennetty tunnin ajan 60°C:ssa, tuote pestiin ja kuivattiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1a. Tällöin saatiin 77 g vaaleanrusketa jauhetta, jonka titaaniipitoisuus oli 18,6 paino-%.

Eteenin polymerointi (esimerkit 1b-3b)

Esimerkki 1b

1600 m³:n vetoisen, ruostumatonta terästä olevan autoklaavin, joka oli varustettu sähkömagneettisella sekoittajalla, sisätilaa huuhdeltiin typpi-kaasulla ja autoklaaviin panostettiin 1 litra n-heksaania ja sisälämpötila säädettiin 90°C:ksi. Sen jälkeen autoklaaviin panostettiin 0,98 g (5 millimoolia) tri-isobutyyli-aluminiumia [$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$] ja 20 mg kuivaa jauhemaista katalyyttiä, joka oli saatu edellä esitetyssä esimerkissä 1a.

Paine autoklaavin sisällä säädettiin yhdeksi ilmakehäksi ja autoklaaviin johdettiin vetyä 7 ilmakehän osapaineen alaisena ja eteeniä 12 ilmakehän osapaineen alaisena. Tällöin polymeraatio suoritettiin samalla kun eteeniä syötettiin niin, että kokonaispaine autoklaavissa pysyi 20 ilmakehässä. Kahden tunnin kuluttua keskeytettiin eteenin syöttö ja reagoimaton kaasu karkoitettiin autoklaavista. Saatu polyeteeni poistettiin autoklaavista, erotettiin liuottimesta suodattamalla ja kuivattiin. Tällöin saatiin 330 g polyeteeniä (PE), jonka sulamisindeksi (MI) oli 5,8 g/10 minuuttia, näennäinen tiheys (AD)

0,39 g/m³, tiheys (D) 0,965 g/m³ ja Izod-iskulujuus (IZ) 13 kg. cm/cm.

Esimerkki 2b

Esimerkin 1b menetelmä toistettiin lukuunottamatta seuraavia seikkoja

- käytettiin 2,2 litran vetoista autokalaavia;
- lisättiin 0,91 g (4,6 millimoolia) $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ja 6,9 mg kuivaa jauhemaista katalyyttikomponenttia A, joka oli saatu edellä esimerkissä 2a;
- vedyn osapaine oli 6,7 ilmakehää ja 20 ilmakehän suuruinen kokonaispaine ylläpidettiin kahden tunnin ajan; Saanto oli 161 g PE, jolle saatiin seuraavat arvot: MI 2,5 g/10 minuuttia ja IZ 25,2 kg cm/cm

PE:n saanto/mg Ti: 540 g

PE:n suhde HLMI/MI : 28.

Esimerkki 3b

Esimerkin 2b mukainen menetelmä toistettiin käyttämällä 0,90 g (4,5 millimoolia) $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ja 24,9 mg kuivaa jauhemaista katalyyttikomponenttia A, joka oli saatu esimerkissä 3a. Tulokset olivat seuraavat: 258 g PE, jonka MI oli 8,3 g/10 minuuttia ja AD 0,35 g/cm³, D 0,964 g/cm³ ja IZ 5,9 kg.cm/cm

PE:n saanto/mg Ti: 56 g

PE:n suhde HLMI/MI: 29

Esimerkki 4

Katalyyttikomponentin A valmistus (esimerkki 4a)

Esimerkin 1a menetelmä toistettiin käyttämällä 8,6 g (0,27 moolia) metanolia;

1,95 g (0,08 moolia) jauhemaista magnesiumia;

109 g (0,32 moolia) $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4$;

0,21 g jodia.

Seosta hämmennettiin palauttaen 120°C:ssa 3 tuntia, käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1a (lukuunottamatta sitä, että käytettiin 220 ml n-heksaania ja 51 g (0,40 moolia) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, pestiin ja kuivattiin. Tällöin saatiin 71 g keltaisenruskeata jauhetta, jonka titaaniipitoisuus oli 16,7 paino-%.

Eteenin polymeraatio (esimerkki 4b)

Eteeni polymeroitiin esimerkin 1b menetelmän mukaan käyttämällä 22 mg esimerkin 4a kuivaa jauhemaista katalyyttikomponenttia. Tällöin saatiin 350 g PE, jonka MI oli 1,5 g/10 min. AD 0,40 g/cm³, D 0,964 g/cm³ ja IZ 48 kg. cm/cm.

Esimerkki 5

Kiinteätä katalyyttikomponenttia A valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1a lukuunottamatta seuraavia seikkoja:

- n-butanolia käytettiin etanolin sijasta (0,45 moolia) ja 0,4 g jodia lisättiin seokseen, jota hämmennettiin palauttaen 120°C:ssa 3 tuntia, tislauksen suoritettiin 140°C:ssa.

Lopuksi talteensaadun ruskean jauheen määrä oli 81 g ja sen titaaniipitoisuus 15,5 paino-%.

Polymerointiolosuhteet olivat samat kuin esimerkissä 1b. Tällöin saatiin 310 g PE, jonka MI oli 6 g/10 min, AD 0,39 g/cm³, D 0,965 g/cm³ ja IZ 10 kg cm/cm.

Esimerkki 6

Aktiviteetin muutokset eri vaiheiden jälkeen tutkittiin katalyyttikomponenttien A suhteen, jotka oli valmistettu esimerkkien 1a ja 5 mukaan.

Katalyyttikomponentteja A varastoitiin olosuhteissa, jotka on esitetty jäljempänä olevassa taulukossa 1, etukäteen määrätyn ajanjakson ajan ja käyttämällä varastoitua katalyyttiä suoritettiin eteenin homopolymerointi samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1b on esitetty.

Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Esimerkki, jonka mukaan katalyyttikomponentti on valmistettu	Katalyyttikomponentin säilytysmenetelmä (kuivan tyyppikaasun alaisena)	Muutos aktiiviteetissa ajan kuluessa (g muodostunutta polyeteeniä / g katalyyttikomponenttia 2 tunnin reaktio)			
		heti valmistuk- sen jälkeen	kuukausi valmistuksen jälkeen	2 kuukautta valmistuksen jälkeen	6 kuukautta valmistuksen jälkeen
1 a	kuivattu ja säilytet- ty jauhemaisessa tilassa	16 500	16 000	17 000	16 000
1 a	säilytetty suspendoi- tuna n-heksaanin (liet- teen konsentraation ol- lessa 9 %)	17 000	16 500	16 800	17 000
1 a	katalyytti suspendoitiin n-heksaanin ja siihen lisättiin tri-isobutyyl- alumiiniamia 30 miljoonas- osaa laskettuna alumiini- mina	16 500	18 000	17 500	17 500
5	kuivattu ja säilytetty jauhemaisessa tilassa	15 500	16 000	15 500	15 500 (x)

(x) kahdeksan kuukautta valmistuksen jälkeen

Taulukossa 1 esitetyt tulokset osoittavat, että esillä olevan keksinnön mukaisilla katalyyttijärjestelmillä on erittäin hyvä aktiviteetti, joka ei heikkene varastoitaessa.

Esimerkit 7-11

Käyttämällä esimerkkien 1a - 3a ja 5 mukaan saatuja katalyyttikomponentteja kopolymeroitiin eteeniä 80°C :ssa 2 tuntia propyleenin tai buteeni-1:n kanssa määrissä, jotka on esitetty taulukossa 3, esimerkissä 1b esitetyissä polymerointiolosuhteissa, jolloin saatiin taulukossa 2 esitetyt tulokset.

Taulukko 2

Esim. n:o	Esim. jonka mukaan ka- talyytti- komponentti on val- mistettu	Esim. jonka mukaisia yleisiä polymeraatio- olosuhteita on käytetty	Vedyn osa- paine (kg/cm ²)	Ko- monomee- rin mää- rä (g) (1)	Ko- monomee- rin la- ji	Aktiivi- teetti (2)	MI (g/10 min)	AD (g/cm ³)	D (g/cm ³)	IZ (kg cm/cm)
7	1a	1b	4.7	34	buteeni-1	20 800	3.9	0.40	0.944	13
8	1a	1b	6.3	17	buteeni-1	16 800	2.8	0.39	0.946	18
9	1a	1b	5.7	12	buteeni-1	18 800	6.3	0.40	0.947	7.8
10	1a	1b	4.8	11.3	propeeni	17 000	3.1	-	0.938	-
11	1a	1b	2.4	57	propeeni	18 300	8.5	-	0.914	-

(1) autoklaavin ennen polymeraatiota panostetun komonomeerin määrä

(2) 2 tuntia kestäneen reaktion aikana muodostunutta kopolymeeriä grammoina grammia kohti katalyyttikomponenttia A

Esimerkit 12-29

Katalyyttikomponentteja A valmistettiin esimerkeissä 2a ja 3a kuvattulla tavalla käyttäen muita yhdisteitä (2) kuin etanolia. Valmistuksen erityisolosuhteet on esitetty seuraavassa taulukossa 3

Katalyyttikomponenttien A valmistus

Esim. n:o	Käytetyn yhdisteen (2) laji	Käytetyn yhdisteen (2) määrä (g)	Esim. jonka mukaan katalyyttikomponentti A on valmistettu	Muiden käytettyjen yhdisteiden määrät (g)				Tähteensäadun katalyyttikomponentin A määrä (g)	Ti-pitoisuus (paino-%)
				Mg	Ti(OnBu) ₄	Jodi	AlCl ₃		
12a	n-propanoli	26.6	2a 3a	3.7	101	0.4	67.0	23.7	3.85
12a	n-C ₃ H ₇ OH			3.7	101	0.4	67.0	73	15.5
14a	n-butanoli	33.6	2a 3a	3.7	102	0.4	68.2	25.1	4.38
15a	n-C ₄ H ₉ OH			3.7	102	0.4	68.2	77.2	15.5
16a	n-oktanoli	105	2a 3a	3.7	104	0.4	67.4	26	4.30
17a	n-C ₈ H ₁₇ OH			3.7	104	0.4	67.4	78	16
18a	n-dekanoli	53	2a 3a	7.3	206	0.8	135	46.2	4.21
19a	n-C ₁₀ H ₂₁ OH			7.3	206	0.8	135	144	16.5
20a	stearyylialkoholi	122	2a 3a	3.7	101	0.4	67.2	21.8	5.68
21a	n-C ₁₈ H ₃₇ OH			3.7	101	0.4	67.2	73.1	15.3
22a	iso-oktanoli	57.6	2a 3a	3.7	101	0.4	68.5	25.2	5.30
23a	i-C ₈ H ₁₇ OH			3.7	101	0.4	68.5	74.5	17.5
24a	syklopentanolli	79	2a 3a	7.3	205	0.8	134	48.9	4.91
25a				7.3	205	0.8	134	139	16.2
26a	fenoli	42.2	2a 3a	4.4	152	0.6	101	33	4.40
27a				4.4	152	0.6	101	129	13.7
28a	etyleeniglykoli	36.2	2a 3a	3.7	103	0.4	66.2	130	6.57
29a	HOCH ₂ CH ₂ OH			3.7	103	0.4	66.2	105	12.5

Samalla tavalla kuin esimerkissä 2b on esitetty, polymeroitiin eteeniä 2 tuntia trietyylialuminiumin ja kuivien jauhemaisten katalyyttikomponenttien A kanssa, jotka oli saatu vastaavasti esimerkeissä 12a - 29a. Polymerointiolo-
suhteet ja tulokset esitetään taulukossa.

Taulukko 4

Polymeraatio

(Esimerkit 12b - 29b on suoritettu vastaavasti käyttäen eeimerkeissä 12a - 29a valmistettuja katalyyttikomponentteja)

Esim. n:o	Al(C ₂ H ₅) ₃ (g)	Käytetyn kuivan jauhemaisen katalyyttikomponentin A-määrä (mg)	Aktiviteetti %	MI (g/10 min.)	AD (g/cm ³)
12b	0.94	10	280	3.5	0.38
13b	0.96	16.8	65	5.0	0.39
14b	0.96	9.5	260	3.3	0.39
15b	0.96	17.1	71	4.2	0.40
16b	0.96	8.3	240	5.9	0.39
17b	0.95	20.1	81	4.8	0.41
18b	0.95	11.0	270	4.2	0.39
19b	0.94	12.5	49	6.1	0.39
20b	0.96	8.6	250	6.0	0.38
21b	0.96	18.2	63	2.9	0.40
22b	0.96	9.2	240	2.8	0.39
23b	0.95	21.3	51	3.8	0.40
24b	0.96	8.8	210	3.5	0.38
25b	0.95	16.9	74	4.1	0.39
26b	0.96	10.5	230	4.6	0.39
27b	0.96	17.1	62	4.1	0.39
28b	0.96	34	87	5.8	0.40
29b	0.96	30.0	45	5.2	0.33
					0.37

% : saanto (g) polymeeriä mg kohti titaania

Esimerkit 30-32

Esimerkkien la-3a mukaisen jokaisen katalyyttikomponentin valmistus toistettiin, mutta käyttämällä titaani-isobutylaattia titaani-n-butylaatin sijasta. Tällöin saatiin vastaavasti:

Esimerkki 30a: 63 g punertavanruskeata jauhetta, jonka titaanipitoisuus oli 16,3 paino-% (valmistus esimerkin la mukaan)

Esimerkki 31a: 21 g katalyyttikompleksia, jonka titaanipitoisuus oli 4,0 paino-% (valmistus esimerkin 2a mukaan lukuunottamatta sitä, että lisättiin 66 g (0,49 moolia) AlCl_3)

Esimerkki 32a: 72 g katalyyttikompleksia, jonka titaanipitoisuus oli 17,9 paino-% (valmistettu esimerkin 3a mukaan, lukuunottamatta sitä, että käytettiin 66 g (0,49 moolia) AlCl_3 ja 29 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)

Eteenin polymerointikokeet suoritettiin yleisissä olosuhteissa, jotka on esitetty esimerkissä 1b, jolloin näillä katalyyttikomplekseilla saatiin esitetyissä erityisolosuhteissa tulokset, jotka on koottu taulukkoon 5

Taulukko 5

Esim.	Esim. jonka mukaan katalyyttikompleksi on valm.	Käytetyn katalyyttikompleksin määrä (mg)	$\text{Al}(\text{iBu})_3$ (g)	Saanto(g) PE/mg Ti	Mi (g/10 min)	AD (g/cm ³)	D (g/cm ³)	IZ (kg.cm/cm)
30b	30a	19	0.57 (2)	300 (3)	5.2	0.40	0.965	13
31b (1)	31a	11.5	0.92	260	5.3	0.37	-	-
32b	32a	18.5	0.94	57	4.3	0.39	-	-

(1) autoklaavi, jonka vetoisuus on 2,2 l

(2) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ tri-iso-butyylialuminiumin sijasta

(3) g PE/19 g käytettyä katalyyttikompleksia

Esimerkit 33 ja 34

Esimerkin la menetelmä toistettiin lukuunottamatta sitä, että

- reaktiokomponentteihin lisättiin 0,37 g jodia liuotettuna 2 ml:aan etanolia. Saatu ruskea katalyyttikompleksi (80 g) sisälsi 15,1 paino-% titaania (esimerkki 33a)

- esimerkin la jäljelle jäävä seos (1) jäähdytettiin 45°C:seen ja siihen lisättiin 181 g (1,5 moolia) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Saatu mustanruskea katalyyttikompleksi

(76 g) sisälsi 18,2 paino-% titaania (esimerkki 34a).

Eteenin polymerointikokeet, suoritettuna esimerkin 1b olosuhteissa käyttäen näitä katalyyttikomplekseja, antoivat tulokset, jotka on koottu taulukkoon 6, esitettyjen erityisolosuhteiden alaisena:

Taulukko 6

Esim.	Esim.jonka mukaan ka- talyytti- kompleksi on valmis- tettu	Käytetyn katalyyt- tikomp- leksin määrä (mg)	Al(iBu) ₃ (g)	talteen- otettua PE (g)	MI (g/10 min)	AD (g/cm ³)	D (g/cm ³)	IZ kg.cm/ cm)
33b	33a	17	0,98	320	2,8	0,44	0,964	25
34b	34a	20	0,95	320	7,9	0,38	0,967	7,5

Esimerkit 35-40

Esimerkin 4a menetelmä toistettiin käyttäen muita yhdisteitä (2) kuin meta-nolia ja erityisolosuhteissa, jotka on esitetty jällempänä taulukossa 7, jossa on myös esitetty titaanipitoisuus ja talteensaatuja katalyyttikompleksien määrä.

Taulukko 7

Esim.	Käytetyn yhdist. (2) laji	Käytetyn yhdist. (2) määrä g	Mg (g)	Mg (mol)	Muiden käytettyjen yhdistei- den määrät			Alhaalla kie- huvien ainei- den tislau- s C:ssa	Seoks. lisät. n-heks. määrä (ml)	Lisätyn yhdis- teen (4) määrä (etyyliammonium- dikloridi) (g) (moolia)		Talt. saadun katal. komp.A määrä (g)	Komp.A Ti-pi- toi- suus (paino-%)
					Mg (g)	Mg (mol)	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (g)						
35a	$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	40	2.51	0.31	0.103	70	0.206	0.28	600	66	0.52	78	10.5
36a	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	125	3.65	0.79	0.15	102	0.30	1.2	400	95	0.75	108	11.6
37a	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	88	2.62	0.326	0.108	73	0.216	0.28	400	69	0.54	64	11.3
38a		48	4.45	0.56	0.183	125	0.367	0.49	250	116	0.915	106	14.9
39a		42.2	3.65	0.45	0.15	102	0.30	0.4	200	95	0.75	91	9.3
40a	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	18	1.82	0.29	0.075	51	0.15	0.2	200	47	0.375	77	10.1

57957

Eteeniä polymeroitiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1b on esitetty 2 tuntia käyttämällä tri-isobutyylialuminiumia ($\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$) komponenttina B ja kuivia jauhemaisia katalyyttikomponentteja A, jotka on saatu esimerkeissä 35a - 40a. Käytetyt polymerointiolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8
Polymeraatio

Esimerkit 35b - 40b suoritetaan vastaavasti käyttäen esimerkeissä 35a-40a valmistettuja katalyyttikomplekseja

Esim.	$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$:n määrä milli- moolia (g)	Jauhemaisten kuivan kata- lyyttikompo- nentin A määrä (mg)	Talteen- saa- dun PE:n määrä (g)	MI (g/10 min)	AD_3 (g/cm ³)	D (g/cm ³)	IZ (kg.cm/cm)
35b	1.02	5.1	25	255	2.3	0.37	24
36b	0.98	4.95	28	315	8.4	0.38	5.8
37b	0.95	4.8	18	260	3.0	0.37	24
38b	1.01	5.1	28	420	9.8	0.40	6
39b	0.98	4.95	24	350	6	0.45	12
40b	0.96	4.85	25	160	3.3	0.37	20

Vertailuesimerkki 41

Esimerkin 34a menetelmä toistettiin lukuunottamatta sitä, että jäljelle jäävä seos (1) jäähdytettiin 60°C :seen ja laimennettiin 200 ml:lla n-heksaania. Seokseen lisättiin tipottain 85,5 g (0,75 moolia) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 45°C :ssa 4 tunnin kuluessa. Tällöin saatiin mustanruskea homogeeninen neste, jota käytettiin polymerointikokeeseen esimerkissä 1b kuvatulla tavalla.

Siinä tapauksessa, että $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ käytettiin komponenttina B, ei polymeeriä muodostunut ja siinä tapauksessa, että $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ käytettiin komponenttina B, saattoi polymeroituminen edistyä, mutta saanto oli niinkin alhainen kuin 3700 paino-osaa polymeeriä paino-osaa kohti katalyyttisen yhdyskoostumuksen titaaniatomia. Tämä osoittaa sen, että käytestäessä reaktiokomponentteja (4) ja komponentteja B, jotka ovat kloorittomia on katalyyttinen aktiviteetti käytännöllisesti katsoen mitätön.

Esimerkki 42

Noin 1 g lastujen muodossa olevaa puhdasta magnesiumia kuumennettiin yhdessä 30 g:n kanssa titaanitetrabutylaattia (myy DYNAMIT NOBEL) 24,3 g:n kanssa trifenyylisilanolia (myy ALDRICH (n:o 14372-3)) ja 4,5 g:n kanssa butyylikloridia (myy MERCK). Muutamia jodikeiteitä lisättiin ja seos pidettiin noin 150°C :n lämpötilassa 270 minuuttia. Seoksen atomisuhde Mg/Ti oli noin 0,5.

Jäähdytettyyn seokseen lisättiin 70 ml etyyli-aluminiumdikloridin (myy SCHERING) 50 paino-%:ista heksaaniliuosta (atomisuhde Mg/Al: noin 0,2). Tällöin tapahtuu eksoterminen reaktio ja seos pysytetään ympäristön lämpötilassa 1/2 tunnin ajan. Saatu kiinteä katalyyttikomponentti erotettiin pestiin heksaanilla ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi osoitti, että se sisälsi: 166 g/kg titaania, 343 g/kg klooria, 47 g/kg magnesiumia, 32 g/kg aluminiumia ja 37 g/kg piitä.

Polymerointikoe suoritettiin mainittua komponenttia käyttäen seuraavissa olosuhteissa:

- autoklaavi: 1,5 litraa
- heksaania: 0,5 litraa
- kiinteän katalyytin määrä: 6 mg
- komponentin B laji ja määrä: tri-isobutyyli-aluminium: 200 mg
- lämpötila: 85°C
- kesto aika: 1 tunti
- etyleenin osapaine: 10 kg/cm^2
- vedyn osapaine: 4 kg/cm^2

Talteen saatiin noin 108 g PE, jonka MI oli 0,38. Tämä edustaa katalyyttisenä tuotantokykynä 1800 g PE/ katalyytti x tunti x atm. C_2H_4 ja ominaisaktiiviteettina 10,800 g PE/g Ti x tunti x atm. C_2H_4 . HLMI oli 9,85, suhde HLMI/MI oli 26; AD- ja D-arvot olivat vastaavasti 0,30 ja $0,960 \text{ g/cm}^3$.

Esimerkki 43

Noin 4,86 g jauheen muodossa olevaa puhdasta magnesiumia kuumennettiin yhdessä 47 ml:n kanssa vedetöntä etanolia ja 152 g:n kanssa zirkonium-n-butylaattia (myy DYNAMIT NOBEL). Tämä seos pysytettiin noin 90°C:ssa kahden tunnin ajan, jonka jälkeen sitä kuumennettiin 150°C:ssa kunnes ylimääräinen alkoholi oli täysin eliminoitunut. Sen jälkeen seos laimennettiin 250 ml:lla n-heksaania. Atomisuhde Mg/Zr seoksessa oli noin 0,5.

300 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$:n (jota myy toiminimi SCHERING) 50 paino-%:ista heksaaniliuosta lisättiin jäädytettyyn seokseen. Atomisuhde Mg/Al oli tällöin noin 0,2.

Reaktio tapahtuu eksotermisesti ja seos pysytettiin noin 50°C:ssa tunnin ajan. Talteen saatu kiinteä katalyyttikomponentti erotettiin, pestiin heksaanilla ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi osoitti, että se sisälsi 125 g zirkoniumia, 387 g klooria, 91 g magnesiumia ja 48 g aluminiumia kiloa kohti.

Polymerointikoe suoritettiin käyttäen mainittua komponenttia samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 42 lukuunottamatta sitä, että 33 mg kiinteätä katalyyttiä käytettiin yhdessä 100 mg:n kanssa trietyylialuminiumia.

Saatiin noin 75 g PE ja sen MI oli 1,53. Tämä edustaa katalyyttisenä aktiviteettina 230 g PE/g katalyyttiä x tunti x atm. C_2H_4 ja ominaisaktiviteettina 1840 g PE/g Zr x tunti x atm C_2H_4 . Polymeerin AD-arvo oli 0,17 g/cm³ mutta HLMI-arvo ei ollut mitattavissa. Polymeerin D-arvo oli 0,962 g/cm³.

Esimerkki 44

9,7 g jauhemaista magnesiumia, 94 ml vedetöntä etanolia 58 g vanadyyli-n-butylaattia $[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]$ sekoitettiin keskenään ja kuumennettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 43 (atomisuhde Mg/V: noin 2). 75 g jauhetta, joka saatiin murskaamalla jäädytetty kiinteä tuote, laimennettiin 600 ml:lla 25 paino-%:tista $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$:n liuosta (atomisuhde Mg/Al: noin 0,4). Kiinteän aineen, joka saatiin samalla tavalla kuin esimerkissä 43, alkuaineanalyysi osoitti, että se sisälsi 104 g vanadiinia, 113 g magnesiumia ja 66 g aluminiumia kiloa kohti.

Polymerointikoe suoritettiin käyttämällä 16 mg mainittua kiinteätä ainetta esimerkissä 42 kuvatuissa olosuhteissa, jolloin saatiin 10 g kiinteätä PE, jonka sulamisindeksi on noin 40. Tuotanto tunnissa ja ominaisaktiviteetti ovat vastaavasti 600 g PE/g katalyyttiä x tunti ja 600 g PE/g V x tunti.

Esimerkki 45

Kiinteätä katalyyttikompleksia valmistettiin esimerkin la menetelmän mukaan lukuunottamatta sitä, että toisena orgaanisena yhdisteenä käytettyä $\text{Al}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_3$:a reagoitettiin yhdessä Mg:n, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$:n, n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$:n ja jodin kanssa.

Seosta, jossa oli

45,4 g n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

2,43 g jauhemaista magnesiumia

9,57 g $\text{Ti}(\text{O-nC}_4\text{H}_9)_4$

24,0 g $\text{Al}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_3$ ja
0,5 g jodia

sekoitettiin palautusjäähdyttäjää käyttäen 100°C :ssa 2 tuntia. Alhaalla kiehuvat aineet tislautuivat reaktioseoksesta. 60°C :seen jäähdyttämisen jälkeen lisättiin 300 ml n-heksaania ja 76,2 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 2 tunnin kuluessa 45°C :ssa.

23,7 g punaisenruskeaa jauhemaista katalyyttikompleksia saatiin pesun ja kuivatuksen jälkeen. Titaanipitoisuus oli 5,1 paino-%.

Polymerointikoe suoritettiin seuraavissa olosuhteissa:

- autoklaavi: 1,6 litraa
- heksaania 1 litra
- katalyytin kuiva-aineen määrä: 36 mg
- komponentin B laji ja määrä: tri-isobutyyli-aluminium: 200 mg
- kesto aika: 2 tuntia
- etyleenin osapaine $11,4 \text{ kg/cm}^2$
- vedyn osapaine $7,6 \text{ kg/cm}^2$
- lämpötila 60°C

PE:n saanto oli noin 382 g. AD-, MI- ja HLMI/MI-arvot olivat vastaavasti $0,30 \text{ g/cm}^3$, 1,70 ja 56,2.

Esimerkki 46

Esimerkin 45 mukainen katalyyttikompleksin valmistusmenetelmä toistettiin lukuunottamatta sitä, että toisena orgaanisena yhdisteenä käytettiin $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ja $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ käytettiin $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$:n sijasta. Seosta, jossa oli

13,7 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2,43 g jauhemaista magnesiumia
10,2 g $\text{Ti}(\text{O-nC}_4\text{H}_9)_4$
24,2 g $\text{Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$ ja
0,26 g jodia

reagoitettiin keskenään likimain samanlaisella menetelmällä kuin esimerkissä 45 (lukuunottamatta sitä, että siinä käytettiin 76,2 g $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$). Tällöin saatiin 24,2 g punaisenruskeaa jauhemaista katalyyttikompleksia, jonka titaanipitoisuus oli 4,9 paino-%.

Polymeraatiokoe suoritettiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 45 lukuunottamatta sitä, että käytettiin 100 mg katalyyttikompleksia. PE:n saanto oli noin 216 g. AD-, MI- ja HLMI/MI-arvot olivat vastaavasti $0,40 \text{ g/cm}^3$, 0,15 ja 51,9.

Esimerkit 47-49

Katalyyttejä valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 42 lukuunottamatta sitä, että $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ ja $(\text{tert.-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ käytettiin vastaavasti esimerkeissä 47, 48 ja 49 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$:n sijasta.

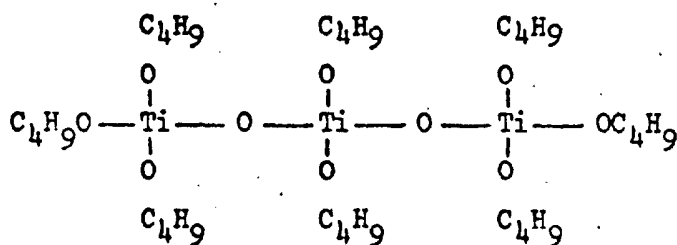
Polymerointi suoritettiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 42. Katalyyttikomponentin A valmistuksen yksityiskohdat ja polymerointitulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9

Katalyytin ominaisuudet	Esimerkki		
	47	48	49
Mg:n määrä (g)	0.97	0.98	0.97
Yhdisteen (2) luonne	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$
Yhdisteen (2) määrä (g)	10.8	11.4	11.5
$\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$:n määrä	27.2	27.5	27.0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$: määrä	29.5	31.0	30.4
Katalyytin Ti-pitoisuus(%)	17.1	15.1	14.0
Katalyytin aktiviteetti (g PE/g Ti)	128 000	152 000	112 000
Polyetyleenin sulamis- kerroin	1.5	2.1	0.9

Esimerkit 50 ja 51

Katalyyttejä valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 43 lukuunottamatta sitä, että $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ korvattiin $\text{VO}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$:lla esimerkissä 50 ja esimerkissä 51 kondensoidulla titaanibutylaattilla, jonka keskimääräinen rakennekaava on seuraavanlainen;



Polymerointi suoritettiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 43. Katalyyttikomponentin A valmistuksen yksityiskohdat ja polymerointitulokset on esitetty taulukossa 10

Taulukko 10

Katalyytin ominaisuudet	Esimerkki	
	50	51
Mg:n määrä (g)	4.86	4.86
Yhdiste (3)	$\text{VO}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$	
Yhdisteen (3) määrä (g)	91	51
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$:n määrä (g)	127	127
Atomisuhde transitiometalli (Tr)/Mg	1	1
Atomisuhde Al/Mg	5	5
Katalyytin transitiometallipitoisuus (%)	9.2	12.8
Katalyytin aktiviteetti (g PE/g Tr)	33 000	203 000
Polyetyleenin sulamisindeksi	0.05	0.70

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä eteenin matalapainepolymeroiniseksi katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka koostuu alumiiniorgaanisesta yhdisteestä (komponentti B) ja kiinteästä katalyyttikompleksista (komponentti A), joka sisältää magnesiumia, alumiiniumhalogenidista peräisin olevaa alumiinia ja vähintään yhtä jaksottaisen järjestelmän ryhmän IVA, Va tai VIA metallia (Tr), joka on peräisin mainitun metallin (Tr) orgaanisesta happiyhdisteestä, t u n n e t t u siitä, että käytetään katalyyttisysteemiä, jonka komponentti A on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään seuraavat yhdisteet:

- (1) metallinen magnesium;
- (2) orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on 1-12 hiiliatomia sisältävä alkoholi tai hiilivetysilanoli;
- (3) orgaaninen happiyhdiste, jonka kaava on $[\text{TrO}_x(\text{OR}')_y]_m$, jossa Tr on titaani, zirkonium tai vanadiini, R' on 1-10 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, x' ja y ovat lukuja $x' \geq 0$, $y > 0$, jotka sopivat yhteen Tr:n valenssin kanssa ja m on kokonaisluku;
- (4) alumiiniumkloridi, jonka kaava on $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, jossa R on 1-20 hiilivetyatomia sisältävä hiilivetyryhmä ja $0 \leq x < 3$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdisteenä (2) käytetään tyydytettyä, yksiarvoista alifaattista alkoholia, joka sisältää 1-6 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti A on valmistettu lisäämällä yhdiste (2), yhdiste (3) ja yhdiste (4) metalliseen magnesiumiin edellä esitetyssä järjestyksessä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisessa menetelmässä käytetty kiinteä katalyyttikompleksi, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään seuraavat yhdisteet:

- (1) metallinen magnesium;
- (2) orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on 1-12 hiiliatomia sisältävä alkoholi tai hiilivetysilanoli;
- (3) orgaaninen happiyhdiste, jonka kaava on $[\text{TrO}_x(\text{OR}')_y]_m$, jossa Tr on titaani, zirkonium tai vanadiini, R' on 1-10 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, x' ja y ovat lukuja $x' \geq 0$, $y > 0$, jotka sopivat yhteen Tr:n valenssin kanssa ja m on kokonaisluku;
- (4) alumiiniumkloridi, jonka kaava on $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-y}$, jossa R on 1-20 hiilivetyatomia sisältävä hiilivetyryhmä ja $0 \leq x < 3$.

Patentkrav

1. Förfarande för lågtryckspolymerisering av eten i närvaro av ett katalysatorsystem bestående av en aluminiumorganisk förening (komponent B) och ett fast katalysatorkomplex (komponent A), vilket innehåller magnesium, aluminium härrörande från en aluminiumhalogenid och minst en metall (Tr) av gruppen IVa, Va eller VIa i det periodiska systemet och härrörande från en organisk syreförening av nämnda metall (Tr), k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett katalysatorsystem, vars komponent A framställts genom att omsätta med varandra följande föreningar:

- (1) metalliskt magnesium;
- (2) en organisk hydroxiförening, vilken utgöres av en alkohol eller kolvätesilanol med 1-12 kolatomer;
- (3) en organisk syreförening med formeln $[\text{TrO}_x(\text{OR}')_y]_m$, vari Tr är titan, zirkonium eller vanadin, R' är en alkylgrupp med 1-10 kolatomer, x' och y är tal $x' \geq 0$, $y > 0$ som är förenliga med valensen av Tr och m är ett heltal;
- (4) en aluminiumklorid med formeln $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, vari R är en kolvätegrupp med 1-20 kolatomer och $0 \leq x < 3$.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom förening (2) användes en mättad, envärdig alifatisk alkohol med 1-6 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponent A framställts genom att sätta förening (2), förening (3) och förening (4) till metalliskt magnesium i ovan angiven ordning.

4. Vid förfarandet enligt patentkrav 1 använt fast katalysatorkomplex, k ä n n e t e c k n a t därav, att det framställts genom att omsätta med varandra följande föreningar:

- (1) metalliskt magnesium;
- (2) en organisk hydroxiförening, vilken utgöres av en alkohol eller kolvätesilanol med 1-12 kolatomer;
- (3) en organisk syreförening med formeln $[\text{TrO}_x(\text{OR}')_y]_m$, vari Tr är titan, zirkonium eller vanadin, R' är en alkylgrupp med 1-10 kolatomer, x' och y är tal $x' \geq 0$, $y > 0$ som är förenliga med valensen av Tr och m är ett heltal;
- (4) en aluminiumklorid med formeln $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, vari R är en kolvätegrupp med 1-20 kolatomer och $0 \leq x < 3$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:--Offentliga finska patentansökningar: 1456/69 (C 08 F 10/02), 1921/69 (C 08 F 10/00), 2277/69 (C 08 F 10/02), 2827/73 (C 08 F 4/64), 3453/73 (C 08 F 4/02)