

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 915589 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 915589

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 4/654
C08F 4/685
C08F 10/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.11.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.11.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.05.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

28.11.1990 FR 9015249 04.12.1990 FR 9015453

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W OSU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bailly, Jean-Claude André, France, RANSKA, (FR)

2 •Behue, Patrick, Istres, RANSKA, (FR)

3 •Jenny, Charles, Martigues, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä Ziegler-Natta-tyyppisen katalyytin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en katalyt av Ziegler-Natta typ

Menetelmä Ziegler-Natta-tyyppisen katalyytin valmistamiseksi

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään Ziegler-Natta-tyyppisen katalyytin valmistamiseksi, perustuen titaaniin, vahvistettuna pallomaisilla magnesiumkloridipartikkeleilla. Katalyytti on sopiva olefiinien, kuten etyleenin, polymerointiin ja on erityisesti sopiva etyleenikopolymerien valmistamiseen, varsinkin käyttämällä kaasufaasipolymerointimenetelmää.

On tunnettua, että Ziegler-Natta-tyyppiset katalyyttisysteemit sisältävät katalyytin, joka muodostuu vähintään yhdestä siirtymämetalliyhdisteestä, kuten titaanista, ja kokatalyytin muodostuen vähintään yhdestä metallin, kuten alumiinin, organometallisesta yhdisteestä. Edelleen on tunnettua, että näiden katalyyttien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa suuresti, kun siirtymämetalliyhdistettä käytetään runkoaineessa, joka muodostuu kiinteästä epäorgaanisesta yhdisteestä, kuten magnesiumkloridista. Menetelmässä vahvistetun katalyytin valmistamiseksi rungon ominaisuudet ja menetelmä katalyytin valmistamiseksi, joka sisältää yleensä siirtymämetalliyhdisteen kiinnittämisen mainittuun runkoaineeseen, ovat erittäin tärkeitä katalyytin ominaisuuksille. Nämä ominaisuudet ovat erittäin tärkeitä katalyytin toimintakyvylle olefiinien homopolymerointi- tai kopolymerointireaktiossa.

EP-patenttihakemuksen EP-A-0 099 772 mukaan on tunnettua valmistaa katalyytti saostamalla siirtymämetalliyhdiste pallomaiselle magnesiumkloridirunkoaineelle sisältäen tuotteen, jossa on Mg-C-sidoksia ja joka sisältää pienen osuuden elektroneja luovuttavaa yhdistettä. Siirtymämetalliyhdiste on halogenoitu titaaniyhdiste ja lopun saostaminen runkoaineelle suoritetaan reaktiolla, joka sisältää titaaniyhdisteen pelkistämisen pelkistimellä, kuten organometallisella yhdisteellä. Kuitenkin on havaittu,

että tämä menetelmä vaatii suuren titaaniyhdistemäärän käyttämisen, josta vain pieni osuus kiinnittyy runkoaineelle, ja suuren pelkistinmäärän käyttämisen. Vastaavasti tarvitaan yleensä katalyytin pesuvaihe ylimääräisen titaaniyhdisteen poistamiseksi, joka ei ole kiinnittynyt runkoaineeseen, ja erityisesti ylimääräisen pelkistimen poistamiseksi. Nämä pesuvaiheet ovat kalliita ja vaikeita titaaniyhdisteiden myrkyllisten ja korrodoivien ominaisuuksien vuoksi.

Menetelmä pallomaisen katalyytin valmistamiseksi perustuen titaaniyhdisteeseen vahvistettuna magnesiumkloridilla on nyt keksitty, joka menetelmä ratkaisee edellä mainitut haitat. Erityisesti menetelmä tekee mahdolliseksi valmistaa pallomaista katalyyttiä perustuen titaaniin, joka esittää korkean aktiivisuuden olefiinien polymeroinnissa. Katalyytti on erityisen sopiva etyleenipolymeerien valmistamiseen ja on erityisen käytännöllinen etyleenikopolymeerien valmistamiseen kaasufaasikopolymerointi menetelmällä. Jälkimmäisessä tapauksessa katalyytti mahdollistaa etyleenikopolymeeripulverin valmistamisen suoraan pallomaisina ja ei-adhessiivisina partikkeleina; tällä pulverilla on hyvät virtausominaisuudet ja on helppo käsitellä.

Näin ollen tämän keksinnön mukaan menetelmä Ziegler-Natta-tyyppisen katalyytin valmistamiseksi sisältäen titaanin saostamisen pallomaiselle magnesiumkloridirunkoaineelle on tunnettu siitä, että menetelmä sisältää seuraavat vaiheet:

(a) magnesiumkloridirunkoaineen (A) saattamisen kosketuksiin elektrodeja luovuttavan aineen (B) kanssa, joka sisältää labiilin vedyn,

(b) (a):n tuotteen saattamisen kosketuksiin organometallisen yhdisteen (C) kanssa, joka on titaanin pelkistin,

(c) (b):n tuotteen pesemisen nestemäisellä hiilivedyllä ja

(d) (c):n tuotteen saattamisen kosketuksiin vähintään yhden nestemäiseen hiilivetyyn liukenevan titaaniyhdisteen kanssa, ja siitä, että magnesiumkloridrunkoaine (A) sisältää 80 - 99,5 mooli-% magnesiumkloridia ja 0,5 - 20 mooli-% elektroneja luovuttavaa yhdistettä (D), joka on labiilista vedystä vapaa, ja pallomaisten partikkelien muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija, D_m on 10 - 100 mikronia ja kapealla partikkelikokojakaumalla siten, että massakeskimääräisen halkaisijan, D_m , suhde luku-keskimääräiseen halkaisijaan, D_n , on vähemmän kuin 3.

Tämän keksinnön yhden muodon mukaisesti katalyytin valmistamisen vaihe (d) sisältää (c):n tuotteen saattamisen kosketuksiin vähintään yhden titaaniyhdisteen ja vähintään yhden vanadiiniyhdisteen kanssa, jotka molemmat ovat liukoisia nestemäiseen hiilivetyyn, ja käytetään sellaisia määriä, että titaanin määrän moolisuhde vanadiinin määrän on enemmän kuin 1. Tässä tapauksessa organometallinen yhdiste (C) on myös vanadiinin pelkistin.

Tämän keksinnön mukaisesti katalyytin valmistaminen sisältää erityisen magnesiumkloridirunkoaineen. Runkoaine on oleellisesti puhdas tuotteista, jotka sisältävät Mg-C-sidoksia, millä tarkoitetaan, että Mg-C-sidosten määrän suhde magnesiumatomeihin runkoaineessa on vähemmän kuin 0,001. Runkoaine ei ole näin ollen kykenevä spontaanisti pelkistämään titaaniyhdistettä tai vanadiiniyhdistettä. Cl/Mg atomisuhde runkoaineessa on oleellisesti yhtäsuuri kuin 2. Runkoaine sisältää 80 - 99,5 mooli-% magnesiumkloridia ja 0,5 - 20 mooli-% yhdistettä (D). Edullisesti se sisältää 80 - 95 mooli-% magnesiumkloridia ja 5 - 20 mooli-% yhdistettä (D).

Elektroneja luovuttava yhdiste (D) voi olla Lewismäs. Sen tulee olla vapaa labiilista vedystä ja siksi ei voi olla valittu vedestä, alkoholeista tai fenoleista. Se

on edullisesti valittu eettereistä, tioeettereistä, sulfo-
neista, sulfoksideista, fosfiineista, fosforamideista,
amineista ja amideista. On edullista käyttää elektroneja
luovuttavaa yhdistettä, jonka kompleksointivoima on pieni
5 verrattuna magnesiumkloridiin, kuten eetteriä.

On havaittu, että parhaat tulokset saavutetaan, kun
runkoaine on oleellisesti homogeenista, eli tarkoittaen,
että se on koostumus, jossa yhdiste (D) on jakautunut
oleellisesti homogeenisesti läpi magnesiumkloridipartikke-
10 lien sisuksesta sen pintaan, eikä vain sen pintaan. Tämän
vuoksi, jotta saataisiin tällainen runkoaine, on yleensä
suositeltavaa valmistaa se menetelmällä, joka sisältää
runkoaineen saostamisen.

Edullisesti runkoaineella on amorfinen rakenne, eli
15 tarkoittaen rakennetta, jossa kiteisyyden muoto on suures-
ti vähentynyt tai kokonaan poissa. On havaittu, että täl-
lainen amorfinen runkoaine tuottaa korkeatoimintakykyisen
katalyytin, joka on kykenevä kestämään valtavat kasvamis-
paineet, jotka esiintyvät polymerointireaktion aikana,
20 erityisesti kaasufaasireaktiossa. Tämä erityinen runkoai-
neen muoto voidaan saavuttaa saostusreaktiolla suoritta-
malla tarkasti valvotuissa oloissa.

Runkoaine on lisäksi tunnettu siitä, että se muo-
dostuu pallomaisista partikkeleista, joiden massakeskimää-
25 räisen halkaisija on 10 - 100 mikronia. Runkoaineen par-
tikkeleilla on hyvin kapea partikkelikokojakauma siten,
että massakeskimääräisen halkaisija, D_m , suhde lukukeski-
määräiseen halkaisijaan, D_n , D_m/D_n , on alle 3, edullisesti
alle 2. Edullisimmissa muodoissa näiden partikkeleien ko-
30 kojakauma on sellainen, että suhde D_m/D_n on 1,1 - 1,5:
itseasiassa ei ole lainkaan partikkeleita, joiden halkai-
sija on yli 1,5 D_m tai alle 0,6 D_m .

Termiä "pallomainen partikkeli" on käytetty tässä
hakemuksessa tarkoittamaan partikkelia, joka on muodoltaan
35 oleellisesti pallomainen. Eli, jos D ja d kuvaavat vastaa-

vasti partikkelin pidempää ja lyhyempää akselia, suhde D/d on kullekin partikkelille lähellä 1:tä, yleensä se on pienempi tai yhtäsuuri kuin 1,4, edullisesti pienempi tai yhtäsuuri kuin 1,3. On myös mahdollista määritellä partikkelin pyöreystekijä, joka on myös hyvin lähellä 1:tä.

Runkoaainepartikkelien ominaispinta-ala voi olla 10 - 100 m²/g (BET), edullisesti 20 - 60 m²/g (BET) ja näiden partikkelien suhteellinen tiheys voi olla suunnilleen 1,2 - 2,1.

Runkoaaine voi olla valmistettu reagoittamalla dialkyyli­magnesiumyhdistettä orgaanisen klooriyhdisteen kanssa elektroneja luovuttavan yhdisteen (D) läsnä ollessa. Elektroneja luovuttavaa yhdistettä (D) käytetään kompleksoijana eikä reagointiaineena tässä valmistuksessa. Tästä syystä yhdisteeksi (D) ei voida valita yhdistettä, joka voi reagoida organomagnesiumjohdannais­ten kanssa. Valittu dialkyyli­magnesiumyhdiste voi olla tuote muotoa R_1MgR_2 , jossa R_1 ja R_2 ovat samoja tai eri alkyyli­radikaaleja sisältäen 2 - 12 hiiliatomia. Yksi tärkeistä ominaisuuksista tälle dialkyyli­magnesiumyhdisteelle on sen liukoisuus suoraan hiilivetyväliaineeseen, jossa runkoaineen valmistus suoritetaan. Orgaaninen klooriyhdiste on yleistä muotoa R_3Cl , jossa R_3 on sekundaarinen, tai edullisesti tertiaarinen, alkyyli­radikaali sisältäen 3 - 12 hiiliatomia. Käytetty elektroneja luovuttava yhdiste (D) on edullisesti eetteri muotoa R_4OR_5 , jossa R_4 ja R_5 ovat samat tai eri alkyyli­radikaalit sisältäen 1 - 12 hiiliatomia.

Lisäksi erilaisia runkoaineen valmistukseen käytettäviä reagensseja voidaan edullisesti käyttää seuraavissa olosuhteissa:

- moolisuhde R_3Cl/R_1MgR_2 on 1,9 - 2,5, edullisesti 2 - 2,3

- moolisuhde (D)/ R_1MgR_2 on 0,1 - 1,2, edullisesti 0,3 - 0,8

Reaktio $R_1MgR_2:n$ ja $R_3Cl:n$ välillä elektroneja luovuttavan yhdisteen (D) läsnä ollessa on saostusreaktio, joka yleensä suoritetaan nestemäisessä hiilivedyssä sekoittamalla. Alaa tunteva henkilö tietää, että tässä tapauksessa fysikaaliset tekijät, kuten väliaineen viskositeetti, sekoittamisen menetelmä ja nopeus ja reagenssien käytön olosuhteet voivat olla määrääviä saostuvien partikkelien muodolle, rakenteelle, koolle ja partikkelikoko-kaumalle kaiken muun säilyessä samana. Kuitenkin, jotta saataisiin erinomainen runkoaine, joka on tunnettu erityisesti suuren määrän elektroneja luovuttavaa yhdistettä (D) läsnä olost, on suositeltavaa suorittaa saostamisreaktio suhteellisen matalassa lämpötilassa alueella 10 - 80 °C, edullisesti 15 - 25 °C. Edelleen on suositeltavaa, että saostamisreaktio tapahtuu erittäin hitaasti yli 3 - 15 tunnin aikana siten, että varmistetaan suuren määrän yhdistettä (D) liittyminen ja sen tasainen jakautuminen runkoaineeseen siten muodostuu.

Ensimmäinen vaihe katalyytin valmistamisessa tämän keksinnön mukaisesti muodostuu magnesiumkloridirunkoaineen saattamisesta kosketuksiin vähintään yhden elektroneja luovuttavan yhdisteen (B) kanssa, joka sisältää labiilin vedyn. Jälkimmäinen voidaan valita suuresta määrästä orgaanisia elektroneja luovuttavia yhdisteitä, jotka kykenevät menettämään vetyatomin. Yhdiste (B) valitaan edullisesti alkoholeista tai fenoleista. Erityisesti voidaan käyttää alkoholia, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, varsinkin etanolia, propanolia, n-butanolia, n-pentanolia, 2-etyyliheksanolia tai n-heksanolia. Fenolia, kuten parakresolia, voidaan myös käyttää. Yhdisteellä (B) on edullisesti kompleksoiva voima magnesiumkloridiin, joka on suurempi kuin yhdisteellä (D).

Ensimmäinen vaihe voidaan suorittaa käyttämällä 0,1 tai vähemmän - 2 moolia, edullisesti 0,5 - 1,5 moolia yhdistettä (B) moolia magnesiumia kohti runkoaineessa. Se

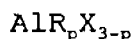
suoritetaan edullisesti sekoittamalla nestemäisessä hiilivedyssä, erityisesti tyydyttyneessä alifaattisessa hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa tai n-heptaanissa, tai sellaisten hiilivetyjen seoksessa. Runkoaineen ja yhdisteen (B) saattaminen kosketuksiin tapahtuu lämpötilassa alueella 0 - 120 °C, edullisesti 0 - 80 °C. Se voi kestää 10 minuutista 10 tuntiin, edullisesti 30 minuutista 5 tuntiin. Käytännössä kosketuksiin saattaminen voidaan tuottaa eri tavoin. Esimerkiksi yhdiste (B) voidaan lisätä runkoaineen suspensioon, jota pidetään sekoittamalla nestemäisessä hiilivedyssä. Lisääminen voi olla hidasta tai nopeaa. Se voi kestää 10 minuutista 5 tuntiin, erityisesti 15 minuutista 2 tuntiin. Runkoaineen suspensio voidaan myös lisätä yhdisteeseen (B) sekoittamalla. Yhdistettä (B) voidaan käyttää puhtaana tai liuoksena nestemäisessä hiilivedyssä.

Yleensä on havaittu, että suurin osa tässä ensimmäisessä vaiheessa käytetystä yhdisteestä (B) tulee sidotuksi runkoaineeseen ilman havaittavaa muutosta runkoaineen morfologiassa ja partikkelikokojakaumassa. Näin yhdisteellä (B) käsiteltynä runkoaine voidaan pestä kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä. Runkoaineen saattaminen kosketuksiin yhdisteen (B) kanssa on oleellista katalyytin valmistuksessa, koska se antaa mahdollisuuden kiinnittää runkoaineeseen suhteellisen suuren määrän organometallista yhdistettä (B), jotta kiinnitettäisiin myöhemmin runkoaineeseen suhteellisen suuri määrä titaaniyhdistettä ja mahdollisesti vanadiiniyhdistettä.

Toinen vaihe katalyytin valmistuksessa sisältää ensimmäisen vaiheen tuotteen saattamisen kosketuksiin vähintään yhden organometallisen yhdisteen (C) kanssa, joka on titaanin pelkistin ja vanadiinin, kun käytetään vanadiiniyhdistettä. Organometallinen yhdiste voidaan valita metallien, jotka kuuluvat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään II tai III, organometallisista yhdisteistä.

Organoalumiini-, organomagnesium- tai organosinkkiyhdisteitä voidaan käyttää. On suosituttua käyttää organoalumiiniyhdistettä vastaten yleistä kaavaa

5



jossa R tarkoittaa alkyyli- tai arakyyli- radikaalia sisältäen 1 - 12 hiiliatomia, X tarkoittaa vetyatomia tai halogeeniatomia, kuten klooria tai bromia, tai alkoksiradikaalia sisältäen 1 - 10 hiiliatomia, ja p on kokonais- tai murtoluku alueella 1 - 3, edullisesti 2 - 3. Trietyylialumiinia, triisobutyyli- alumiinia, tri-n-heksyyli- alumiinia, tri-n-oktyyli- alumiinia tai dietyyli- alumiinikloridia voidaan käyttää. Toinen vaihe voidaan suorittaa käyttämällä 0,1 - 2 moolia, edullisesti 0,5 - 1,5 moolia organometallista pelkistintä moolia magnesiumia kohti runkoaineessa. Yleensä on suosituttua käyttää organometallista pelkistintä määrä joka on oleellisesti ekvimolaarinen ensimmäisessä vaiheessa käytetyn yhdisteen (B) määrän kanssa.

20

Runkoaine ja organometallinen pelkistin saatetaan edullisesti kosketuksiin nestemäisessä hiilivedyissä sekoittamalla. Nestemäinen hiilivety on edullisesti tyydyttynyt alifaattinen hiilivety kuten n-heksaani tai n-heptaani tai tyydyttyneiden alifaattisten hiilivetyjen seos.

25

Toinen vaihe voidaan suorittaa lämpötilassa alueella 0 - 120 °C, edullisesti 0 - 100 °C. Se voi kestää 10 minuutista 10 tuntiin, edullisesti 20 minuutista 5 tuntiin. Käytännössä toinen vaihe voidaan suorittaa eri tavoin. Organometallinen pelkistin voidaan esimerkiksi lisätä runkoai-

30

ne suspensioon, jota sekoitetaan nestemäisessä hiilivedyissä. Lisääminen voi olla hidasta tai nopeaa. Se voi kestää 1 minuutista 5 tuntiin, edullisesti 5 minuutista 2 tuntiin. Runkoaineen suspensio voidaan myös lisätä organometalliseen pelkistimeen sekoittamalla. Organometallista

pelkistinyhdistettä voidaan käyttää puhtaana tai liuoksena nestemäisessä hiilivedyssä.

On havaittu, että suuri osa organometallisesta pelkistinyhdisteestä (C) kiinnittyy runkoaineeseen. Joka tapauksessa katalyytin valmistaminen sisältää kolmannen vaiheen muodostuen toisen vaiheen runkoaineen pesemisestä. Tämä kolmas vaihe on oleellinen, jotta poistetaan ylimääräinen organometallinen yhdiste, joka ei ole kiinnittynyt runkoaineeseen. Runkoaine pestään kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä esimerkiksi tyydyttyneellä alifaattisella hiilivedyllä kuten n-heksaanilla tai n-heptaanilla tai näiden hiilivetyjen seoksella. Nestemäinen hiilivety voi olla sama tai eri kuin runkoaineen suspensiossa. Pesu tai pesut suoritetaan edullisesti sekoittamalla ajanjaksona, joka voi vaihdella 5 minuutista 2 tuntiin, edullisesti 10 minuutista 1 tuntiin. Runkoaine voidaan pestä lämpötilassa alueella 0 - 120 °C, edullisesti 0 - 80 °C. Käytännössä pesu yleensä muodostuu nestemäisen hiilivedyn lisäämisestä sekoitettuun runkoainesuspensioon, näin saadun seoksen sekoittamisen jatkamisesta ja sitten lopettamisesta antaen kiinteän runkoaineen laskeutua ja supernatantin osan nestefaasista poistamisesta. Pesuvaihe voidaan suorittaa useita kertoja, edullisesti kunnes runkoainesuspension nestefaasi sisältää liuenneena organometallisen pelkistinyhdisteen metallia määrän, joka on vähemmän kuin 1 mooli-% suhteessa myöhemmin vaiheessa (d) käytetyn yhdiste(id)en määrän.

Katalyytin valmistuksen neljäs vaihe sisältää pesytyn kiinteän runkoaineen saattamisen kosketuksiin yhden tai useamman titaaniyhdisteen kanssa, joka on liukoinen nestemäiseen hiilivetyyn.

Titaaniyhdiste on tuote, joka on liukoinen nestemäiseen hiilivetyyn ja on yleensä yhdiste, jossa titaani on sen suurimmalla valenssilla eli valenssilla 4. Käytetty titaaniyhdiste voi olla yhdiste, joka yleinen kaava on

$Ti(OR)_{4-p}X_p$, jossa R on alkyyliryhmä sisältäen 1 - 12 hiilivetyä, X on halogeeniatomi kuten bromi tai kloori ja p on kokonais- tai murtoluku välillä 0 - 4. Esimerkkejä näistä yhdisteistä ovat titaanitetrakloridi, titaanitetraisopropoksidi ja titaanitetra-n-propoksidi.

Kun pesty kiinteä runkoaine saatetaan kosketuksiin vain titaaniyhdisteen kanssa, p on edullisesti 1,5 - 2,5. Tässä tapauksessa on havaittu, että saadulla katalyytillä on suhteellisen korkea aktiivisuus valmistmaan etyleenipolymeeriä, jolla on kapea molekyylipainojakauma tyypillisesti sisältyen väliin 4 - 5.

Katalyytin valmistukseen käytetty titaaniyhdisteen määrä riippuu halutusta runkoaineeseen kiinnittyneen titaanin määrästä. Neljännessä vaiheessa käytetyn titaaniyhdisteen määrä on yleensä 0,01 - 3 moolia, edullisesti 0,05 - 1 moolia, moolia magnesiumia kohti runkoaineessa.

Keksinnön erään muodon mukaan katalyytin valmistamisen neljäs vaihe sisältää pestyn kiinteän runkoaineen saattamisen kosketuksiin yhden tai useamman titaaniyhdisteen ja yhden tai useamman vanadiiniyhdisteen kanssa, jotka kaikki ovat liukoisia nestemäiseen hiilivetyyn.

Vanadiiniyhdiste on liukoinen nestemäiseen hiilivetyyn ja on yleensä yhdiste, jossa vanadiini on valenssilla 4 tai 5. Käytetty vanadiiniyhdiste voi olla yhdiste, jolla on yksi kahdesta yleisestä muodosta $V(OR')_{4-m}X_m$ tai $VO(OR')_{3-n}X_n$, jossa R' on alkyyliryhmä sisältäen 1 - 12 hiiliatomia, X tarkoittaa halogeeniatomia kuten bromia tai klooria, m on kokonais- tai murtoluku välillä 0 - 4 ja n on kokonais- tai murtoluku välillä 0 - 3. Edullisesti voidaan käyttää yhtä tai usempaa yhdistettä valittuna vanadiinitetrakloridista, vanadyylitrikloridista, vanadyylitri-n-propoksidista, vanadyylitri-isopropoksidista, vanadyylitri-n-butoksidista, vanadiinitetra-n-butoksidista ja vanadiinitetra-n-propoksidista.

Katalyytin valmistuksessa käytetyt vanadiini- ja titaaniyhdisteiden määrät riippuvat halutusta runkoaineeseen kiinnittyvän vanadiinin ja titaatin määrästä. Katalyytin valmistuksen aikana käytetty vanadiiniyhdisteen määrä on yleensä 0,05 - 2 moolia, edullisesti 0,1-1 moolia, moolia magnesiumia kohti runkoaineessa. Käytetyn vanadiiniyhdisteen määrä on erityisesti sellainen, että käytetyn titaatin moolisuhde vanadiinin on suurempi kuin 1 ja edullisesti suurempi kuin 2. Yllättävästi on havaittu, että valmistettaessa katalyytti tällaisilla osuuksilla vanadiini- ja titaaniyhdisteitä katalyytti tulee erityisesti sopivaksi etyleenikopolymeerien, joilla on molekyylipainojakauma tyypillisesti sisältyen väliin 4 - 8 riippuen titaatin määrän ja vanadiinin määrän moolisuhteesta katalyytissä, valmistamiseen kaasufaasissa.

Keksinnön mukaan katalyytin valmistuksen neljännen vaiheen aikana runkoaineen ja titaani/vanadiiniyhdisteen saattaminen kosketuksiin tuotetaan edullisesti sekoittamalla nestemäisessä hiilivedyssä, johon titaani/vanadiiniyhdiste on liukoinen. Nestemäinen hiilivety voi olla tyydyttynyt alifaattinen hiilivety, kuten n-heksaani tai n-heptaani tai näiden hiilivetyjen seos. Kosketuksiin saattaminen yleensä tapahtuu lämpötilassa välillä 0 - 120 °C edullisesti 20 - 100 °C.

Käytännössä menetelmän neljäs vaihe voidaan tehdä eri tavoilla. Esimerkiksi kun käytetään vain yhtä titaaniyhdistettä, on mahdollista esimerkiksi lisätä titaaniyhdiste runkoaineen suspensioon, jota sekoitetaan nestemäisessä hiilivedyssä. Lisääminen voi olla hidasta tai nopeaa. Se voi kestää 0,1 minuutista 3 tuntiin, edullisesti 0,5 minuutista 30 minuuttiin, lämpötilassa, joka voi vaihdella välillä 10 - 70 °C. Lisäämisen jälkeen näin saatua seosta voidaan sekoittaa ajanjakso, joka voi vaihdella 10 minuutista 5 tuntiin, edullisesti 30 minuutista 3 tuntiin,

lämpötilassa, joka voi vaihdella välillä 20 - 120 °C, edullisesti 30 - 100 °C.

5 Kun kaksi tai useampia titaaniyhdisteitä saatetaan kosketuksiin runkoaineen kanssa, ne voidaan lisätä samanaikaisesti tai peräkkäin yksi toisensa jälkeen tai esi-

10 seoksena.

Kun käytetään titaani ja vanadiiniyhdisteitä on mahdollista esimerkiksi lisätä runkoaineen suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä vanadiiniyhdiste, jonka jälkeen titaaniyhdiste, tai titaaniyhdiste jonka jälkeen vanadiiniyhdiste. Nämä kaksi peräkkäistä lisäystä voivat olla välittömästi toistensa jälkeen tai erotettuna ajanjaksolla vaihdellen muutamasta minuutista muutamaan tuntiin, esimerkiksi 10 minuutista 2 tuntiin. Nämä kaksi lisäystä voivat olla myös erotettuja kiinteän välituotteen pesulla nestemäisellä hiilivedyllä. Kaksi lisäystä voidaan suorittaa nopeasti tai hitaasti, ajanjaksona, joka voi vaihdella 10 minuutista 10 tuntiin. Ne voidaan suorittaa samassa lämpötilassa tai eri lämpötiloissa. Kuitenkin on edullista 15 lisätä runkoaineen suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä joko aiemmin valmistettu seos vanadiini- ja titaaniyhdisteistä tai edullisesti vanadiiniyhdiste ja titaaniyhdiste samanaikaisesti. Lisäys voi kestää 10 minuutista 10 tuntiin.

25 Vanadiini- ja titaaniyhdisteitä voidaan käyttää puhtaassa tilassa nestemäisessä muodossa tai liuoksena hiilivedyssä.

30 Vaikka suurin osa, ellei kaikki, titaani/vanadiiniyhdisteiden määristä, jotka on käytetty tulee kiinnitetyksi runkoaineeseen, katalyytti voidaan pestä kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä.

35 Katalyytin valmistuksen neljäs vaihe sisältää titaani/vanadiiniyhdisteen saostamisen runkoaineeseen pelkistysreaktiolla, joka muuttaa titaani/vanadiiniyhdisteen valenssitilan välittömästi matalammaksi. Pelkistin on yh-

diste saatuna organometallisen yhdisteen (C) ja runkoai-
neen saattamisesta kosketuksiin. On erityisen yllättävää
havaita, että titaani/vanadiiniyhdisteen pelkistymisen
tapahtuu täysin runkoaineessa, ja että mitään kiinteitä
5 partikkeleita vanadiini ja/tai titaanin yhdisteistä pel-
kistyneessä tilassa ei muodostu runkoainepartikkelien ul-
kopuolelle. On erityisen edullista havaita, että on saatu
katalyytti, joka on oleellisesti vapaa hienoista ja mikro-
hienoista partikkeleista, jotka ovat aktiivisia polyme-
10 roinnissa.

On yllättävää havaita, että runkoaineen oleellises-
ti amorfinen rakenne, partikkelikokojakauma ja morfologia
eivät muutu katalyytin valmistuksen aikana. Näin ollen
saatu katalyytti muodostuu partikkeleista, joiden fysikaa-
15 liset ominaisuudet ovat käytännössä samat kuin alkuperäis-
ten runkoainepartikkeleiden. Erityisesti katalyytti muo-
dostuu pallomaisista partikkeleista, joiden massakeskimää-
räinen halkaisija on 10 - 100 mikronia, ja partikkelikoko-
jakauma määritettynä massakeskimääräisen halkaisijan suh-
20 teena lukukeskimääräiseen halkaisijaan on alle 3, edulli-
sesti alle 2.

Tämän valmistuksen edut ovat suhteessa siihen, että
suurin osa, ellei kaikki, neljännen vaiheen aikana käytet-
ty titaani/vandiiniyhdiste tulee kiinnitetyksi runkoaine-
seen. Yleensä on havaittu, että enemmän kuin 90 % ja mah-
25 dollisesti jopa enemmän kuin 99 % valmistuksen aikana käy-
tetyistä yhdisteistä tulee kiinnittyneeksi runkoaineeseen.
Toinen tälle keksinnölle ominainen asia on, että käytetyt
yhdisteet kiinnittyvät runkoaineeseen tasaisesti läpi run-
30 koaineen tehden katalyytin karkeammaksi polymeroinnin ai-
kana. Näiden etujen yhdistelmä on sen ansioita, että käy-
tetään erityistä runkoainetta sisältäen yhdistettä (D) ja,
että tämä runkoaine saatetaan ensin kosketuksiin yhdisteen
(B) kanssa. On havaittu edelleen, että katalyytti sisältää
35 osan valmistuksen aikana käytetystä organometallisesta

pelkistimestä, mutta muuttuneessa muodossa saatettuna kosketuksiin runkoaineen kanssa ja pelkistämisreaktiolla. Näin saatu katalyytti voi sisältää 2 - 12 paino-% titania.

5 Tämän keksinnön menetelmän mukaan saatua katalyyttiä voidaan käyttää polymeroimaan tai kopolymeroimaan alfaolefiineja sisältäen 2 - 12 hiiliatomia, kurten etyleeniä, propyleeniä, 1-buteenia, 1-hekseeniä, 4-metyyli-
10 1-penteeniä tai 1-okteenia. Erityisesti sitä voidaan erittäin edullisesti käyttää valmistettaessa suuri määrä etyleenipolymeerejä tai kopolymeerejä uudelleen käytettävää laatua. Esimerkiksi sitä voidaan käyttää valmistettaessa
15 niin kutsuttuja suuritiheyspolyetylenejä, joiden suhteellinen tiheys on suurempi kuin 0,940, joiden joukossa etyleenin homopolymeerit sekä etyleenin alfaolefiinin sisältäen 3 - 12 hiiliatomia esiintyvät määräävinä. Sitä voi-
20 daan myös käyttää valmistettaessa lineaarisia matalatiheyspolyetylenejä suhteellisen tiheyden vaihdellessa alueella 0,920 - 0,940 sisältäen etyleenin kopolymeerit yhden
25 tai useamman alfaolefiinin kanssa, joka sisältää 3 - 12 hiiliatomia, joissa etyleenistä johdettujen yksiköiden massaosuus vaihtelee välillä 90 - 96 %, tai muita lineaarisia hyvin matalatiheyksisiä polyetylenejä, joiden suhteellinen tiheys vaihtelee välillä 0,880 - 0,920 ja sisäl-
30 tävät kopolymeerejä etyleenistä ja yhdestä tai useammasta alfaolefiinista sisältäen 3 - 12 hiiliatomia, joissa etyleenistä johdettujen yksiköiden massaosuus on suurempi kuin 80 % ja pienempi kuin 90 %. Näillä erittäin matalatiheyksisillä polyetyleneillä voi olla sulaindeksi MI, määritettynä 190 °C:ssa 2 kg:n kuormalla, välillä 0,1 -
35 10 g/10 minuuttia. Polymeerit tai kopolymeerit voi olla erityisesti valmistettua suspensiossa tai kaasufaasissa. Kaasufaasipolymerointi voidaan suorittaa reaktorissa, jossa on leiju- ja/tai mekaanisesti sekoitettu peti. Katalyyttiä käytetään kokatalyytin läsnäollessa, joka on va-

littu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien I, II ja II metallien organometallisista yhdisteistä, ja mahdollisesti aktivaattorin läsnä ollessa, joka on valittu halogenoiduista hiilivedyistä. Katalyyttiä ja kokatalyyttiä
 5 käytetään yleensä annoksina siten, että kokatalyyttin metallin määrän moolisuhde katalyytin titaanin määrään on välillä 0,5 - 100. (Ko)polymerointireaktio voidaan suorittaa lämpötilassa noin 0 - 100 °C, edullisesti 0 - 60 °C, kokonaispaineen vaihdellessa välillä 0,1 - 5 MPa. Keksin-
 10 nön mukaisesti valmistettua katalyyttiä voidaan käyttää suoraan tai alistettuna olefiini esipolymerointivaiheeseen suoritettuna yhdessä tai useammassa vaiheessa kaasufaasis-
 sa ja/tai suspensiossa nestemäisessä hiilivedyssä. Esipolymerointivaihe aiheuttaa kasua katalyyttipartikkeleiden
 15 koossa säilyttäen sen morfologian. Se muodostuu katalyytin ja kokoatalyytin saattamisesta kosketuksiin yhden tai useamman olefiinin kanssa. Esipolymerointireaktio voi jatkua säilyttäen sopivan aktiivisuuden kunnes on saavutettu 10 -
 20 500 g ja edullisesti 30 - 250 g polyolefiinia millimoolia titaania kohti.

(Ko)polymerointireaktion aikana havaitaan (ko)polymeeripartikkelien tasainen kehittyminen niiden pallomaisen muodon säilyessä ja partikkelikokojakauman pysyessä kapeana. On mahdollista erityisesti saada etyleeni (ko)polymeeriä, joka muodostuu ei-adhessiivisesta pulverista, joka muodostuu pallomaisista partikkeleista. ja jolla on hyvät virtausominaisuudet kuivana ja korkea näennäinen tiheys, yleensä välillä 0,3 - 0,6 g/cm³. Polymeerillä on suhteellisen kapea molekyyllipainojakauma, määritettynä
 25 massakeskimääräisen molekyyllipainon, M_w , suhteena lukukeskimääräiseen molekyyllipainoon, M_n , alueella 3 - 11. Edelleen se voi sisältää erittäin pienen pitoisuuden siirtymämetalleja, yleensä alle 10 miljoonasosaa painosta.

Menetelmä partikkelin massakeskimääräisen (D_m) ja lukukeskimääräisen (D_n) halkaisijan määrittämiseksi.

Keksinnön mukaisesti runkoaine- ja katalyyttipartikkelien massakeskimääräiset (D_m) ja lukukeskimääräiset (D_n) halkaisijat määritetään mikroskooppisten havaintojen perusteella käyttäen Optomax image analysaattoria (Micro-Measurements Ltd. Iso-Britannia). Menetelmän periaate muodostuu partikkelinäytteen kokeellisesta tutkimisesta optisella mikroskopialla saadusta frekvenssitaulusta, joka antaa kuhunkin halkaisijaluokkaan (i) kuuluvien partikkelien lukumäärän (n_i), kunkin luokan (i) ollessa määritetty keskimääräisellä halkaisijalla (d_i), joka sisältyy mainitun luokan rajoihin. Tunnustetun ranskalaisen standardin NF X 11-630 kesäkuulta 1981 mukaan D_m ja D_n on annettu seuraavien yhtälöiden mukaisesti:

$$\text{Massakeskimääräinen halkaisija: } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{Lukukeskimääräinen halkaisija: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Suhde D_m/D_n kuvaa partikkelien kokojakaumaa; sitä kutsutaan toisinaan "partikkelikokojakauman leveydeksi". Määrittäminen Optomax image analysaattorilla suoritetaan käännetyllä mikroskoopilla, joka sallii runkoaineen tai katalyytin suspension tutkimisen suurennoksella alueella 16 - 200 kertainen. Televisiokamera ottaa kuvat, jotka tulevat käännetyistä mikroskooppista, ja siirtää ne tietokoneelle, joka analysoi vastaanotetun kuvan viiva viivalta ja kunkin viivan piste pisteeltä, partikkelien mittojen tai halkaisijoiden määrittämiseksi ja sitten luokittelee ne.

Molekyyllipainojakauman määrittäminen

Kopolymerin molekyyllipaonjakauma lasketaan kopolymerin massakeskimääräisen molekyyllipainon M_w suhteesta lukukeskimääräiseen molekyyllipainoon M_n molekyyllipainojakauma käyrältä, joka on saatu Waters 150 C geelipidätys-

5

kromatografilla (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), käyttöolosuhteiden ollessa:

- liuotin: 1,2,4-triklooribentseeni
- liuottimen virtausnopeus: 1 ml/minuutti
- 10 - kolme Shodex AT 80 M/S kolonnia
- lämpötila: 150 °C
- näytteen pitoisuus: 0,1 paino-%
- injektointitilavuus: 500 mikrolitraa
- detektointi refraktometrillä integroituna kroma-
- 15 - tografiin
- Standardointi käyttäen suuritiheys polyetyleenä, jota myy BP Chemicals S.N.C. tavaramerkillä Rigidex 6070 EA: $M_w=65\ 000$ ja $M_w/M_n=4$, $MI_2=6$, sekä suuritiheyspolyetyleenillä, jolle $M_w=210\ 000$ ja
- 20 $M_w/M_n=17,5$.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki 1

Magnesiumkloridirunkoaineen valmistus

- 204 ml (1 mooli) di-idoamyylietteriä (DIAE) laite-
- 25 taan huoneenlämpötilassa (20 °C) ja typpi-atmosfäärissä 5 l teräsreaktoriin, joka on varustettu sekoituslaitteistolla nopeudella 325 kierrosta minuutissa ja sisältää 2 moolia dibutyylimagnesiumia liuotettuna 3 l n-heksaania. Reaktoria pidetään 25 °C:ssa. 484 ml (4,4 moolia) tert-butyylis-
- 30 kloridia laitetaan sinne yli 12 tunnin aikana. Seosta sekoitetaan sitten 3 tuntia 25 °C:ssa. Saatu kiinteä tuote pestään neljä kertaa 2 litralla n-heksaania. Näin on saatu 2 moolia magnesiumkloridia pallomaisten partikkelien muodossa keskimääräisellä halkaisijalla 35 mikronia, partik-

kelikokojakaumalla $D_m/D_n=1,6$ ja jonka D_{IAE}/M_g moolisuhde = 0,15 ja Cl/M_g moolisuhde = 2.

Esimerkki 2

Katalyytin valmistus

5 150 ml n-heksaania sisältäen 0,1 moolia esimerkissä
1 valmistettua magnesiumkloridia laitetaan typpi-atmosfää-
rissä ja 20 °C:ssa yhden litran lasireaktoriin, joka on
varustettu sekoituslaitteistolla pyörien nopeudella 400
kierrosta minuutissa. Reaktori lämmitetään 25 °C:seen ja
10 sinne laitetaan 20 ml n-heksaania, joka sisältää 0,1 moolia
basolluuttista etanolia yli 1 tunnin aikana. Kun seos-
ta on sekoitettu 1 tunti 25 °C:ssa saatu kiintoaines pes-
tään kahdesti 500 ml:lla n-heksaania 25 °C:ssa. Suspension
tilavuus saatetaan takaisin 150 ml:ksi poistamalla osa su-
pernatantista nestefaasista. 100 ml n-heksaania sisältäen
15 0,1 moolia trietyylialumiinia lisätään sitten yli 1 tun-
nin aikana 50 °C:ssa. Kun seosta on sekoitettu 1 tunti
50 °C:ssa saatu kiintoaines pestään kahdesti 500 ml:lla n-
heksaania lämpötilassa 50 °C ja sitten 3 kertaa 500 ml:lla
20 n-heksaania lämpötilassa 25 °C. Suspension tilavuus saate-
taan takaisin 150 ml:ksi. 22,5 ml n-heksaania sisältäen 9
millimoolia titaanitetrakloridia laitetaan sitten sekoit-
ettuun suspensioon 25 °C:ssa yli 2 tunnissa. Kun seosta
on sekoitettu 1 tunti 80 °C:ssa saatu kiintoaines pestään
25 3 kertaa 25 °C:ssa 500 ml:lla n-heksaania. Näin saatiin
pallomainen katalyytti (1), jonka analyysi on esitetty
taulukossa 1.

Esimerkki 3

Katalyytin valmistus

30 Valmistus suoritettiin täsmälleen samoin kuin esi-
merkissä 2 paitsi, että 22,5 ml n-heksaania sisältäen 9
millimoolia titaanitetrakloridia käyttämisen sijaan käy-
tettiin 22,5 ml seosta, joka oli tehty aiemmin sekoitta-
malla 11,25 ml n-heksaania sisältäen 4,5 millimoolia ti-
35 taanitetrakloridia ja 11,25 ml n-heksaania sisältäen 4,5

millimoolia titaanitetra-n-propoksidia. Näissä olosuhteissa saatiin pallomainen katalyytti (2), jonka analyysi on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 4

5 Katalyytin valmistus

Valmistus suoritettiin täsmälleen samoin kuin esimerkissä 2 paitsi, että 22,5 ml n-heksaania sisältäen 9 millimoolia titaanitetrakloridia käyttämisen sijaan käytettiin 22,5 ml seosta, joka oli tehty aiemmin sekoittamalla 4,5 ml n-heksaania sisältäen 1,8 millimoolia titaanitetrakloridia ja 18,0 ml n-heksaania sisältäen 7,2 millimoolia titaanitetra-n-propoksidia. Näissä olosuhteissa saatiin pallomainen katalyytti (3), jonka analyysi on esitetty taulukossa 1.

15 Esimerkki 5 (vertailu)

Katalyytin valmistus

150 ml n-heksaania sisältäen 0,1 moolia esimerkissä 1 valmistettua magnesiumkloridia laitetaan typpi-ilmakäessä ja 20 °C:ssa yhden litran lasireaktoriin varustettuna sekoitussysteemillä pyörien nopeudella 400 kierrosta minuutissa. Reaktori lämmitetään 25 °C:seen ja sinne laitetaan 20 ml n-heksaania, joka sisältää 0,1 moolia absoluuttista etanolia yli 1 tunnin aikana. Kun seosta on sekoitettu 1 tunti 25 °C:ssa, saatu kiintoaines pestään kahdesti 500 ml:lla n-heksaania 25 °C:ssa. Suspension tilavuus saatetaan takaisin 150 ml:ksi poistamalla osa supernatantista nestefaasista. 22,5 ml n-heksaania sisältäen 9 millimoolia titaanitetrakloridia laitetaan sitten sekoitettuun suspensioon 25 °C:ssa yli 2 tunnissa. Kun seosta on sekoitettu 1 tunti 80 °C:ssa saatu kiintoaines pestään 3 kertaa 25 °C:ssa 500 ml:lla n-heksaania. Näin saatiin pallomainen katalyytti, jonka analyysi on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 6**Etyleenin polymerointi suspensiossa**

5 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin varustet-
 tuna sekoituslaitteella pyörien nopeudella 750 kierrosta
 5 minuutissa laitetaan typpi-ilmakehässä 2 litraa n-heksaa-
 nia, joka on lämmitetty 50 °C:en, 3 millimoolia trietyyli-
 alumiinia ja esimerkissä 2 valmistettua katalyyttiä määrä,
 joka vastaa 0,15 millimoolia titaania. Reaktori lämmitte-
 tään sitten 80 °C:en ja sinne lisätään 800 ml vetyä, mää-
 10 ritettynä normaaliolosuhteissa, ja etyleeniä siten, että
 saadaan etyleenin osapaineeksi 0,32 MPa. Reaktion aikana
 reaktorin paine pidetään vakiona 0,5 MPa toistamalla ety-
 leenin lisäys 1 h 30. Tämän ajan lopussa, kun reaktorista
 on poistettu kaasut, kerätään polymeeri, jonka ominaisuu-
 15 det on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 7**Etyleenin polymerointi suspensiossa**

Valmistus suoritettiin täsmälleen samoin kuin esi-
 merkissä 6 paitsi, että käytettiin esimerkissä 3 valmis-
 20 tettua katalyyttiä (2) esimerkissä 1 valmistetun katalyy-
 tin (1) sijaan, ja 1,100 ml vetyä 800 ml sijaan, sekä ety-
 leenin lisäämisen toistaminen kesti 2 tuntia 1 h 30 si-
 jaan. Näissä olosuhteissa kerättiin polymeeri, jonka omi-
 naisuudet on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 8**Etyleenin polymerointi suspensiossa**

Valmistus suoritetaan täsmälleen samoin kuin esi-
 merkissä 6 paitsi, että käytetään esimerkissä 4 valmistet-
 tua katalyyttiä (3) määrä, joka vastaa 0,3 millimoolia
 30 titaania, esimerkissä 1 valmistetun katalyytin (1) sijaan,
 6 3 millimoolin sijaan trietyyli-alumiinia ja 1,400 ml ve-
 tyä 800 ml sijaan, sekä etyleenin lisäämisen toistaminen
 kestää 2 tuntia 1 h 30 sijaan. Näissä olosuhteissa kerä-
 tään polymeeri, jonka ominaisuudet on esitetty taulukossa
 35 2.

Esimerkki 9**Katalyytin valmistus**

300 ml n-heksaania sisältäen 0,1 moolia magnesium-
kloridia, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, laite-
5 taan typpiatmosfäärissä yhden litran lasireaktoriin, joka
on varustettu sekoituslaitteistolla pyörien nopeudella 300
kierrosta minuutissa. Reaktori lämmitetään 30 °C:seen ja
sinne laitetaan 20 ml n-heksaania, joka sisältää 0,1 moo-
lia n-butanolia yli 1 tunnin aikana. Kun seosta on sekoi-
10 tettu 30 minuuttia 30 °C:ssa saatu kiintoaines pestään
kahdesti 500 ml:lla n-heksaania ja suspension tilavuus
saatetaan takasin 150 ml:ksi poistamalla osa supernatan-
tista nestefaasista. 100 ml n-heksaania sisältäen 0,1 moo-
lia trietyylialumiinia lisätään sitten yli 1 tunnin aikana
15 50 °C:ssa. Kun seosta on sekoitettu 1 tunti 80 °C:ssa saa-
tu kiintoaines pestään kahdesti 500 ml:lla n-heksaania
lämpötilassa 50 °C ja sitten kahdesti 500 ml:lla n-heksaa-
nia lämpötilassa 30 °C ja suspension tilavuus saatetaan
takaisin 150 ml:ksi. 100 ml n-heksaania sisältäen 4 milli-
20 moolia vanadiinioxytrikoridia ja 16 millimoolia titaani-
tetrakloridia laitetaan sitten reaktoriin 30 °C:ssa yli 2
tunnissa. Kun seosta on pidetty 1 tunti 80 °C:ssa saatu
kiintoaines pestään kahdesti 50 °C:ssa 500 ml:lla n-hek-
saania. Näin saatiin pallomainen katalyytti, jonka analyys-
25 si on esitetty taulukossa 3.

Esimerkki 10**Katalyytin valmistus**

Valmistus suoritettiin täsmälleen samoin kuin esi-
merkissä 9 paitsi, että käytettiin absoluuttista etanolia
30 n-butanolin sijaan. Näissä olosuhteissa saatiin pallomai-
nen katalyytti, jonka analyysi on esitetty taulukossa 3.

Esimerkki 11**Katalyytin valmistus**

Valmistus suoritettiin täsmälleen samoin kuin esi-
35 merkissä 10 paitsi, että käytettiin 8 millimoolia 4 sijaan

vanadiinioxytrikloridia ja 12 millimoolia 16 sijaan titaanitetrakloridia ja että nämä 2 komponenttia lisättiin reaktoriin erikseen 50 ml:n kanssa n-heksaania sen sijaan, että olisi lisätty seoksena 100 ml:ssa n-heksaania. Näissä olosuhteissa saatiin pallomainen katalyytti, jonka analyysi on esitetty taulukossa 3.

Esimerkki 12

Esipolymeerin valmistus

5 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka on varustettu sekoituslaitteistolla pyörien nopeudella 750 kierrosta minuutissa, laitetaan työssä 2 litraa n-heksaania, joka on lämmitetty 70 °C:een, 12 millimoolia tri-n-oktyyli-alumiinia, esimerkissä 11 valmistettu akatalyyttiä määrää, joka vastaa 4 millimoolia siirtymämetalleja (vanadiini ja titaani). Sitten lisättiin 2,5 litraa vetyä, määritettynä normaaliolosuhteissa, jonka jälkeen etyleeniä tasaisella nopeudella 80 grammaa/tunnissa 4 tunnin ajan. Tämän ajan lopussa reaktorin sisältä siirretään pyöröhaihduttimeen n-heksaanin poistamiseksi. Näissä olosuhteissa saadaan esipolymeeriä, joka on pulverin muodossa, jolla on hyvät virtausominaisuudet, ja jota säilytetään typpi-ilmakehässä.

Esimerkki 13

Etyleenin kaasufaasipolymerointi

150 g aiemmasta polymeroinnista saatua polymeeriä laitetaan pulverivarastoksi 2,5 litraiseen ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka on varustettu sekoituslaitteistolla pyörien nopeudella 250 kierrosta minuutissa, ja pidetään typpi-ilmakehässä, jonka jälkeen esimerkissä 12 valmistettua esipolymeeriä määrää, joka sisältää 0,1 millimoolia siirtymämetalleja (vanadiini ja titaani). Reaktori lämmitetään 90 °C:een ja vetyä syötetään sinne siten, että saavutetaan 0,2 MPa:n paine ja etyleeniä siten, että saavutetaan 0,5 MPa:n kokonaispaine. Etyleeniä syötetään reaktoriin reaktion aikana siten, että pidetään kokonaispaine

vakiona. 4 tunnin reaktion jälkeen kerätään 650 g polymeeripulveria, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- siirtymämetallipitoisuus: 10 ppm
- suhteellinen tiheys: 0,962
- 5 - näennäinen tiheys: 0,44 g/cm³
- sulaindeksi määritettynä 190 °C:ssa 2 kg:n kuormalla: 1,3 g/10 minuuttia
- massakeskimääräinen partikkelihalkaisija: 410 mikronia
- 10 - massakeskimääräisen halkaisija suhde lukukeskimääräiseen halkaisijaan D_m/D_n : 1,9

Esimerkki 14

Etyleenin ja 1-buteenin kaasufaasikopolymerointi

150 g aiemmasta polymeroinnista saatua polymeeriä
 15 laitetaan pulverivarastoksi yhdessä 2 millimoolin kanssa trietyylialumiinia typpi-ilmakehässä 2,5 litraiseen ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka on varustettu sekoituslaitteistolla pyörien nopeudella 250 kierrosta minuutissa, jonka jälkeen esimerkissä 12 valmistettua esipolymeeriä
 20 määrä, joka sisältää 0,1 millimoolia siirtymämetalleja (vanadiini ja titaani). Reaktori lämmitetään 80 °C:en ja vetyä syötetään sinne siten, että saavutetaan 0,012 MPa:n paine ja kaasuseosta, joka sisältää 95 mooli-% etyleeniä ja 5 mooli-% 1-buteenia, siten, että saavutetaan 0,4 MPa:n
 25 kokonaispaine. Tätä etyleenin ja 1-buteenin seosta syötetään reaktoriin reaktion aikana siten, että pidetään kokonaispaine vakiona. 3 tunnin reaktion jälkeen kerätään 680 g polymeeripulveria, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

- 30 - siirtymämetallipitoisuus: 10 ppm
- suhteellinen tiheys: 0,916
- näennäinen tiheys: 0,41 g/ml
- sulaindeksi määritettynä 190 °C:ssa 2 kg:n kuormalla: 3,1 g/10 minuuttia

- massakeskimääräinen partikkelihalkaisija: 420 mikronia
- massakeskimääräisen halkaisija suhde lukukeskimääräiseen halkaisijaan D_m/D_n : 2

5

Taulukko 1
Katalyyttien analyysit

	Esimerkit	2	3	4	5 (vert)
10	Titaanin moolisuhde				
	magnesiumiin	0,091	0,093	0,090	0,013
	Titaani III moolisuhde				
	kokonaistitaaniin	0,49	0,22	0,02	-
	Alumiini/magnesium				
15	moolisuhde	0,085	0,085	0,068	0,00
	Etanoli/alumiini				
	moolisuhde	0,81	0,95	1,28	-
	Propanoli/magnesium				
	moolisuhde	-	0,16	0,26	0,00
20	Kloori/magnesium				
	moolisuhde	2,31	2,17	1,90	2,05

Taulukko 2
Etyleenipolymeerien analyysi

25

	Esimerkki	6	7	8
	Tuotetun polymeerin paino g	535	450	565
	Sulaindeksi määritettynä			
	190 °C:ssa 2,16 kg kuormalla			
30	g/10 minuuttia	0,57	2,51	2,82
	Massakeskimääräinen			
	molekyyliainepaino	126 000	97 000	86 500
	Molekyyliainepainojakauma	5,7	5,1	4,0
	Näennäinen tiheys g/cm ³	0,36	0,35	0,37

Taulukko 3
Katalyyttien analyysi

	Esimerkki	9	10	11
5	Vanadiini/titaani moolisuhde	0,035	0,04	0,08
	Titaani/magnesium moolisuhde	0,14	0,16	0,12
	Alumiini/magnesium moolisuhde	0,13	0,17	0,17
	Kloori/magnesium moolisuhde	2,7	2,85	2,7
	Di-isoamyylieetteri/magnesium			
10	moolisuhde	0	0	0
	Vanadiini 4:n moolisuhde			
	kokonaisvanadiiniin	0,8	0,90	0,90
	Titaani 3:n moolisuhde			
	kokonaistitaaniin	0,8	1	1
15	Dm (mikronia)	30	32	31
	Dm/Dn suhde	1,8	1,7	1,7

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä Ziegler-Natta-tyyppisen katalyytin valmistamiseksi sisältäen titaatin saostamisen pallomaiselle magnesiumkloridirunkoaineelle, t u n n e t t u siittä, että menetelmä sisältää seuraavat vaiheet,

(a) magnesiumkloridirunkoaineen (A) saattamisen kosketuksiin elektroneja luvuttavan yhdisteen (B) kanssa, jossa on labiili vety,

(b) (a):n tuotteen saattamisen kosketuksiin organometallisen yhdisteen (C) kanssa, joka on titaatin pelkistin,

(c) (b):n tuotteen pesemisen nestemäisellä hiilivedyllä ja

(d) (c):n tuotteen saattamisen kosketuksiin vähintään yhden nestemäiseen hiilivetyyn liukenevan titaaniyhdisteen kanssa,

ja että magnesiumkloridirunkoaine (A) sisältää 80 - 99,5 mooli-% magnesiumkloridia ja 0,5 - 20 mooli-% elektroneja luovuttavaa yhdistettä (D), joka on vapaa labiilista vedystä, sekä on pallomaisten partikkelien muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija on 10 - 100 mikronia ja partikkelikokojakauma on kapea siten, että massakeskimääräisen molekyylipainon D_m suhde lukukeskimääräiseen molekyylipainoon D_n on alle 3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (d) sisältää (c) tuotteen saattamisen kosketuksiin vähintään yhden titaaniyhdisteen ja vähintään yhden vanadiinyhdisteen kanssa, jotka ovat liukoisia nestemäiseen hiilivetyyn, ja käytetään sellaisia määriä, että titaatin määrän moolisuhde vanadiinin määrään on suurempi kuin 1, ja että organometallinen yhdiste (C) on myös vanadiinin pelkistin.

3. Kumman tahansa patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että labiilis-

ta vedystä vapaa elektroneja luovuttava yhdiste (D) on valittu eetteistä, tioeettereistä, sulfoneista, sulfoksideista, fosfineista, fosforamideista, amineista ja amideista.

5 4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että labiilia vetyä sisältävä elektroneja luovuttava yhdiste (B) on valittu alkoholeista ja fenoleista.

10 5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdistettä (B) käytetään 0,1:stä alle 2:en mooliin moolia magnesiumia kohti runkoaineessa.

15 6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että organometallinen pelkistinyhdiste (C) on valittu organoalumiini-, organo- magnesium- ja organosinkkiyhdisteistä.

20 7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaaniyhdiste on yleistä muotoa $Ti(OR)_{4-p}X_p$, jossa R on alkyyliryhmä sisältäen 1 - 12 hiiliatomia, X on halogeeniatomi kuten bromi tai kloori ja p on kokonais- tai murtoluku väliltä 0 - 4.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että p on kokonais- tai murtoluku väliltä 1,5 - 2,5.

25 9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaaniyhdistettä käytetään 0,01 - 3 moolia moolia magnesiumia kohti runkoaineessa.

30 10. Katalyytin, joka on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisesti, käyttö alfaolefiinien, jotka sisältävät 2 - 12 hiiliatomia, polymerointiin tai kopolymerointiin.