

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 891669 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 891669

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 4/68
C08F 10/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 07.04.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 07.04.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 02.01.1990

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

01.07.1988 US 214587

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kao, Sun-Chueh, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Cann, Kevin Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Karol, Frederick John, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • Marcinkowsky, Arthur Ernest, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • Goode, Mark Gregory, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 • Theobald, Eugene Harry, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Katalyytti etyleenipolymeerien molekyylipainojakautuman säätämiseksi

Katalysator för reglering av molekylviktsdistributionen hos etylenpolymerer

Katalyytti etyleenipolymeerien molekyylipainojakautuman säätämiseksi

Katalysator för reglering av molekylviktsdistributionen hos etylenpolymer

Keksintö kohdistuu vanadiiniin perustuvaan katalyyttiin, joka soveltuu etyleenipolymeerien molekyylipainojakautuman säätämiseen.

US-patenttijulkaisussa 4 508 842 kuvataan erittäin aktiivinen, vanadiinia sisältävä katalyytti, joka kykenee tuottamaan etyleenipolymeereja, joilla on laaja molekyylipainojakautuma. Mainittu katalyytti käsittää:

(A) katalyytin kiinteän esiasteen, joka koostuu olennaisesti:

(1) epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,

(2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta, sekä

(3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaajasta,

(B) alkyylialumiinikatalyytin sekä

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn.

US-patenttijulkaisun 4 508 842 mukaisesti tuotettujen polymeerien molekyylipainojakautuma on suhteellisen laaja, ja niiden suulakepuristettavuus on erinomainen. Näiden ominaisuuksiensa ansiosta ne soveltuvat erittäin hyvin moniin erilaisiin sovellutuksiin, kuten johtojen ja kaapeleiden eristeiksi, puhallusmuovaukseen sekä kalvojen ja putkien valmistamiseen. Näitä polymeereja ei voida kuitenkaan käyttää muissa sovellutuksissa kuten ruiskupuristuksessa, joka edellyttää kapeampaa molekyylipainojakautumaa.

Toisaalta US-patenttijulkaisussa 4 434 242 kuvataan vanadiinia sisältävät katalyyttikoostumukset, joita voidaan käyttää sellaisten etyleenipolymeerien valmistamiseen, joiden polymeerien molekyylipainojakautuma on kapea. Tällaisia koostumuksia saadaan:

- (1) kuivaamalla epäorgaanista oksidia, jonka pinnalla on hydroksyyliiryhmiä, adsorboitunutta vettä olennaisesti sisältämättömän kantajan muodostamiseksi;
- (2) saattamalla kantajan pinnalla olevat hydroksyyliiryhmät reagoimaan orgaanisen metalliyhdisteen kanssa;
- (3) saattamalla tällä tavalla käsitelty kantaja reagoimaan neli- tai viisiarvoisen vanadiiniyhdisteen kanssa ja
- (4) saattamalla vaiheen (3) tuote reagoimaan eetterialkoholien kanssa.

Vaikka tällä tavalla valmistetut katalyyttikoostumukset onkin todettu käyttökelpoisiksi valmistettaessa polymeereja, joiden molekyylipainojakautuma on kapea, niin kuitenkin eetterialkoholien läsnäololla tällaisissa koostumuksissa on todettu haitallista vaikutusta polymeerituottavuuteen.

US-patenttijulkaisussa 4 435 518 kuvataan samankaltaiset katalyyttikoostumukset kuin patenttijulkaisussa US 4 434 242, paitsi että viimeksi mainitussa patenttijulkaisussa käytetty eetterialkoholi on korvattu monofunktionaalisella alkoholilla. Tässäkin tapauksessa, vaikka tällaisia koostumuksia voidaankin käyttää sellaisten polymeerien tuottamiseen, joiden polymeerien molekyylipainojakautuma on kapea, alkoholin läsnäolossa näissä koostumuksissa vaikuttaa haitallisesti polymeerituottavuuteen.

US-patenttijulkaisussa 4 435 519 on ehdotettu difunktionaalisten alkoholien käyttämistä monofunktionaalisten alkoholien sijasta. Tämän korvauksen ei olla kuitenkaan todettu kaventavan johdonmukaisesti polymeerien molekyylipainojakautumaa.

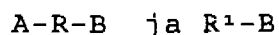
Keksinnön puitteissa ollaan nyt todettu, että vanadiiniin perustuvaa katalyyttijärjestelmää, joka käsittää

- (A) katalyytin kiinteään esiasteeseen, joka koostuu olennaisesti:
- (1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,
 - (2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta, sekä
 - (3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaajasta,

(B) alkyylialumiinikatalyytin sekä

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn,

käyttäen tuotettujen etyleenipolymeerien molekyylipainojakautumaa voidaan kaventaa ja säädellä tehokkaasti laajalla alueella käsittelemällä katalyyttikomponenttia (A) erilaisilla määrillä happipitoista yhdistettä, joka on valittu seuraavien kaavojen mukaisten yhdisteiden joukosta:



missä:

R on kaksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradiikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

R^1 on 2-14 hiiliatomia sekä vähintään yhden happi- tai typpi-atomien käsittävä heterosyklinen rengas, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

sekä A että B valitaan seuraavien ryhmien joukosta:

$-\text{OH}$, $-\text{R}^1$, $-\text{OR}^2$, $-\text{COOR}^2$ ja $-\text{NR}^3\text{R}^4$

missä:

R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen,

R^2 on yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety tai yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

edellyttäen, että vähintään jommankumman ryhmistä A ja B on oltava $-\text{OH}$ tai $-\text{COOR}^2$, mutta ne molemmat eivät voi olla $-\text{OH}$.

Vaikka katalyytin komponentti (A) voidaanakin käsitellä mainitulla happipitoisella yhdisteellä yksinkertaisesti siten, että ne molemmat sekoitetaan keskenään polymerointireaktorissa, niin kuitenkin on edullista, että katalyytin komponentti (A) käsitellään etukäteen happipitoisella yhdisteellä ennen sen lisäämistä polymerointireaktoriin.

Näin ollen oheisen keksinnön mukainen katalyyttijärjestelmä käsittää:

(A) katalyytin kiinteän esiasteen, joka koostuu olennaisesti:

- (1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,
- (2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta, sekä
- (3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajasta sekä
- (4) happea sisältävästä, molekyyllipainojakautuman (MPJ) säätelijästä, jolla on kaava A-R-B tai $\text{R}^1\text{-B}$, symbolien A, R, B ja R^1 ollessa edellä esitettyjen määritelmien mukaisia,

(B)alkyylialumiinikokatalyytin sekä

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn.

Oheisen keksinnön ansiosta vanadiinia sisältävän katalyyttijärjestelmän avulla tuotettujen etyleenipolymeerien molekyylipainojakautumaa (MPJ) voidaan säädellä tehokkaasti laajalla alueella vaihtelemalla mainitun katalyyttijärjestelmän valmistamiseen käytetyn happipitoisen yhdisteen A-R-B tav R^1 -B määrää. Yllättäen ollaan todettu, että näitä happipitoisia MPJ-säätelijöitä ja hiukasmaisia kokatalyyttejä sisältävät katalyyttijärjestelmät ovat merkittävästi aktiivisempia kuin vastaavat käsittelemättömät katalyyttijärjestelmät. Tämän johdosta näiden katalyyttijärjestelmien avulla on mahdollista tuottaa sellaisia etyleenipolymeereja, joiden molekyylipainojakautuma on kapea tai keskimääräinen, katalyytin aktiivisuuden ja polymeerituottavuuden ollessa parantuneet. Näiden happipitoisten MPJ-säätelijöiden tehokas käyttö yhdessä sopivan ketjunsiirtoaineen, kuten vedyn, kanssa polymeerien molekyylipainon säätämiseksi tekee mahdolliseksi polymeerin ominaisuuksien räätälöimisen sopiviksi lukuisia erilaisia sovellutuksia ajatellen.

Keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä tuotettujen polymeerien molekyylipainojakautuma (MPJ), joka määritellään molekyylipainon painokeskiarvon ja molekyylipainon lukukeskiarvon suhteena (M_w/M_n), on alle 20 ja niinkin pieni kuin 4. Toinen mahdollisuus polymeerin molekyylipainojakautuman ilmoittamiseksi on käyttää polymeerin sulajuoksevuussuhdetta (melt flow ratio; MFR). Sulajuoksevuussuhteella tarkoitetaan polymeerin juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin välistä suhdetta (juoksevuusindeksi:sulamisindeksi), jotka juoksevuusindeksi ja sulamisindeksi on määritetty vastaavasti standardissa ASTM D-1238 esitettyjen olosuhteiden F ja E mukaisesti. Oheisen keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä tuotettujen polymeerien sulajuoksevuussuhde on alle 120 ja niinkin pieni

kuin 30. Näiden polymeerien tapauksessa tällaiset MFR-arvot vastaavat edellä esitettyjä M_w/M_n -arvoja.

Keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä tuotettujen polymeerien sulamisindeksi on $>0 - 500$ g/10 minuuttia, tavallisesti noin 0,1-100 g/10 min. Polymeerin sulamisindeksi on kääntäen verrannollinen polymeerin molekyylipainoon, ja se riippuu polymeerin valmistamisen aikana käytetystä vety/monomeeri-suhteesta.

Kuten edellä mainittiin, sekä polymeerien molekyylipaino että niiden molekyylipainojakautuma voi vaihdella laajalla alueella riippuen tällaisten polymeerien tuottamiseen käytetyssä katalyyttijärjestelmässä läsnäolevan happipitoisen MPJ-säätelijän määrästä sekä polymeroinnin aikana läsnäolevan ketjunsiirtoaineen määrästä. Näin ollen monia erilaisia, ominaisuuksiltaan suuresti vaihtelevia polymeereja voidaan valmistaa.

Keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä tuotettujen polymeerien tunnusomaisena piirteenä on myös niiden tiheys, joka on noin 0,86-0,96 g/cm³. Tällaiset polymeerit sisältävät yleensä vähintään 50 mooli-% polymeroitunutta etyleeniä ja korkeintaan 50 mooli-% polymeroitunutta, 3-8 hiiliatomia käsittävää alfa-olefiinia ja valinnaisesti polymeroitunutta dieeniä. Kun läsnä on polymeroitunutta dieeniä, niin polymeeri sisältää tavallisesti 0,01-10 mooli-% vähintään yhtä tällaista dieeniä, 6-55 mooli-% vähintään yhtä polymeroitunutta, 3-8 hiiliatomia käsittävää alfa-olefiinia sekä 35-94 mooli-% polymeroitunutta etyleeniä.

Katalyytin komponentti (A) koostuu olennaisesti:

- (1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,
- (2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta,
- (3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajasta sekä

- (4) happea sisältävästä, molekyylipainojakautuman (MPJ) säätelijästä, jolla on kaava A-R-B tai R¹-B, symbolien A, R, B ja R¹ ollessa edellä esitettyjen määritelmien mukaisia,

Vanadiinitrihalogenidi, joka saatetaan reagoimaan elektroninluovuttajan kanssa katalyytin komponenttia (A) valmistettaessa on edullisesti vanadiinitrikloridi, vaikka mainitussa vanadiinitrihalogenidissa läsnäoleva halogeeni voikin olla kloori, bromi tai jodi tai mikä tahansa niiden seos.

Käytetty elektroninluovuttaja on nestemäinen orgaaninen Lewis-happo, johon vanadiinitrihalogenidi liukenee.

Sopivista elektroninluovuttajista voidaan mainita alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit, alifaattiset ketonit, alifaattiset amiinit, alifaattiset alkoholit, alifaattiset eetterit ja sykloalifaattiset eetterit. Erityisen käyttökelpoisia ovat 1-4 hiiliatomia käsittävien alifaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit; 7-8 hiiliatomia käsittävien aromaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit; 3-6, edullisesti 3-4 hiiliatomia käsittävät alifaattiset ketonit; 1-14, edullisesti 2-8 hiiliatomia käsittävät alifaattiset amiinit; 1-8, edullisesti 2-8 hiiliatomia käsittävät alifaattiset alkoholit; 2-8, edullisesti 4-5 hiiliatomia käsittävät alifaattiset eetterit; sekä 4-5 hiiliatomia käsittävät sykloalifaattiset eetterit, edullisesti 4-hiiliatomia käsittävät mono- ja dieetterit. Kaikkein edullisimpia ovat alifaattiset ja sykloalifaattiset eetterit, erityisesti tetrahydrofuraani. Toivottaessa nämä elektroninluovuttajat voivat olla substituoituneet yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka ovat inerttejä vanadiinitrihalogenidin kanssa tapahtuvan reaktion aikana sekä katalyytin komponentin (A) valmistamisen aikana ja sillä polymeroitaessa vallitsevissa reaktio-olosuhteissa.

Katalyytin komponentin (A) valmistamiseen käytetty muokkaaja

on boorihalogenidi tai alkyylialumiiniyhdiste, jolla on kaava:



missä:

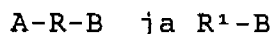
M on boori tai $AlR^5_{(3-a)}$, kunkin symbolin R^5 tarkoittaessa 1-14 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia, jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia,

X valitaan fluorin, kloorin, bromin ja jodin sekä niiden seosten joukosta, ja

a on kokonaisluku, jonka arvo on 0, 1 tai 2, kuitenkin siten, että a on 3 kun M on boori.

Muokkaajassa mahdollisesti läsnäoleva halogeeni on edullisesti kloori ja mahdollisesti läsnäolevat alkyyliradikaalit sisältävät edullisesti 1-6 hiiliatomia. Tällaiset alkyyliradikaalit voivat olla syklisiä, haaraketjuisia tai suoraketjuisia ja ne voivat olla substituotuneet yhdellä tai useammalla sellaisella substituentilla, joka on inertti katalyytin komponentin (A) valmistamisen aikana ja sillä polymeroitaessa vallitsevissa reaktio-olosuhteissa. Dietyylialumiinikloridi on edullinen muokkaaja.

Happipitoinen yhdiste, jolla katalyytin komponenttia (A) käsitellään oheisen keksinnön mukaisella katalyytillä tuotettujen polymeerien molekyylipainojakautuman säätelymiseksi, valitaan seuraavien kaavojen mukaisten yhdisteiden joukosta:



missä:

R on kaksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

R^1 on 2-14 hiiliatomia sekä vähintään yhden happi- tai typpi-

atomin käsittävä heterosyklinen rengas, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

sekä A että B valitaan seuraavien ryhmien joukosta:

-OH, $-R^1$, $-OR^2$, $-COOR^2$ ja $-NR^3R^4$

missä:

R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen,

R^2 on yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety tai yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

edellyttäen, että vähintään jommankumman ryhmistä A ja B on oltava -OH tai $-COOR^2$, mutta ne molemmat eivät voi olla -OH.

R on tavallisesti 1-14 hiiliatomia käsittävä alkyleeniradikaali tai 6-14 hiiliatomia käsittävä aryleeniradikaali. R käsittää edullisesti 1-6 hiiliatomia, kun se on alkyleeni, ja 6 hiiliatomia, kun se on aryleeni.

R^1 on edullisesti 2-6 hiiliatomia sekä yhden happiatomin tai yhden typpi-atomin käsittävä heterosyklinen rengas.

R^2 , R^3 ja R^4 ovat tavallisesti 1-14 hiiliatomia, edullisesti 1-6 hiiliatomia käsittäviä alkyyli-radikaaleja tai 6-14 hiiliatomia, edullisesti 6 hiiliatomia käsittäviä aryyli-radikaaleja.

Mikä tahansa ryhmistä R, R^1 , R^2 , R^3 tai R^4 tai ne kaikki voivat olla substituotuneet yhdellä tai useammalla sellaisella substituentilla, joka on inertti katalyyttikomponenttia (A) käsiteltäessä ja sillä polymeroitaessa vallitsevissa reaktio-

olosuhteissa.

Useampia kuin yhden hydroksyyli-ryhmän sisältäviä happipitoisia yhdisteitä ei käytetä katalyyttikomponentin (A) käsittelymiseen. Vaikka tällaisilla yhdisteillä voidaanakin säätää sangen tehokkaasti oheisen keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä tuotettujen polymeerien molekyyli-painojakautumaa (MPJ), niin niiden on kuitenkin todettu vaikuttavan haitallisesti katalyytin aktiivisuuteen.

Happipitoisia yhdisteitä, joita voidaan käyttää katalyyttikomponentin (A) käsittelymiseen, ovat esimerkiksi alkoksialkoholit, aminoalkoholit, alkoksiesterit, aminoesterit, hydroksiestarit ja diesterit.

Käyttökelpoisista alkoksialkoholeista voidaan mainita 2-metoksietanoli, 2-etoksietanoli, 3-metoksibutanoli, 3-propoksibutanoli, 3-hydroksitetrahydrofuraani ja tetrahydrofurfuryylialkoholi.

Käyttökelpoisista aminoalkoholeista voidaan mainita 1-piperidiinietanoli, 2-pyrrolidiinimetanoli, 3-pyrrolidinoli, 2-piperidiinimetanoli ja 1-atsiridiinietanoli.

Sopivia alkoksiestereitä ovat esimerkiksi etyyli-4-anisaatti, etyyli-2-anisaatti, etyyli-metoksiasetaatti ja para-etoksietyylibentsoaatti.

Käyttökelpoisia ovat myös aminoesterit kuten etyyli-2-dimetyyliaminobentsoaatti ja metyyli-3-(dimetyyliamino)propionaatti.

Käyttökelpoisia hydroksiestereitä ovat esimerkiksi metyyli-3-hydroksibentsoaatti, metyyli-3-hydroksibutyraatti ja metyyli-2-hydroksisykloheksaanikarboksylaatti.

Esimerkkeinä käyttökelpoisista diestereistä voidaan mainita dimetyyli-ftalaatti, dietyyli-ftalaatti, di-isobutyyli-ftalaatti

ja di-isobutyryli-syklobutaani-1,2-dikarboksylaatti.

Kiinteätä, hiukkasmaista, huokoista epäorgaanista materiaalia käytetään kantajana katalyyttikomponenttia (A) valmistettaessa. Tämä kantaja toimii vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen, boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajan sekä happipitoisen, molekyyllipainojakautumaa (MPJ) säättävän aineen alustana. Sopivista kantajista voidaan mainita epäorgaaniset materiaalit kuten piin, alumiinin ja zirkoniumin oksidit sekä alumiinifosfaatit. Näiden materiaalien keskimääräinen hiukkaskoko on yleensä noin 10-250 mikronia, edullisesti noin 20-150 mikronia, ja niiden pinnan ala on vähintään 3 m²/g, edullisesti vähintään 50 m²/g. Katalyytin polymerointiaktiivisuutta eli sen tuottavuutta voidaan parantaa käyttämällä piidioksidikantajaa, jonka keskimääräinen huokoskoko on vähintään 80 Ångström-yksikköä, edullisesti vähintään 100 Ångström-yksikköä (80-100 x 10⁻¹⁰ m). Kantajamateriaalin tulisi olla kuivaa, eli se ei saisi sisältää absorboitunutta vettä. Kantajamateriaali voidaan kuivata kuumentamalla, esimerkiksi vähintään 600 °C:n lämpötilassa, kun kantajana käytetään piidioksidia.

Katalyyttikomponentti (A) valmistetaan käsittelemällä kiinteä, hiukkasmainen, huokoinen, epäorgaaninen kantaja:

- (1) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisellä reaktiotuotteella;
- (2) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajalla, sekä
- (3) happipitoisella molekyyllipainojakautuman (MPJ) säätäjällä, jolla on kaava A-R-B tai R¹-B, joissa kaavoissa A, R, B ja R¹ ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia.

Vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välinen reaktiotuote valmistetaan liuottamalla vähintään yhtä vanadiinitrihalogenidia vähintään yhteen elektroninluovuttajaan lämpöti-

lassa, joka vaihtelee noin 20 °C:sta elektroninluovuttajan kiehumispisteeseen saakka. Vanadiinitrihalogenidin liukenemista elektroninluovuttajaan voidaan helpottaa sekoittamalla ja eräissä tapauksissa palautusjäähdyttämällä vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan seosta. Täydellinen liukeneminen voi edellyttää kuumentamista useiden tuntien ajan.

Sen jälkeen, kun vanadiinitrihalogenidi on liuennut elektroninluovuttajaan, kantaja kyllästetään reaktiotuotteella. Kyllästäminen voidaan toteuttaa lisäämällä kantaja vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan väliseen liuokseen, minkä jälkeen saatu seos kuivataan ylimääräisen elektroninluovuttajan poistamiseksi. Kantaja voidaan lisätä yksinään kuivana jauheena tai toivottaessa ylimääräiseen elektroninluovuttajaan lietettynä. Tavallisesti kantajaa sekä vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välistä liuosta sekoitetaan keskenään sellaisina määrinä, että kantajan kuivaamisen jälkeen se sisältää vanadiinia noin 0,05-0,6 mmol/g, edullisesti noin 0,3-0,6 mmol/g, sen sisältäessä vanadiinia kaikkein edullisimmin noin 0,3-0,5 mmol/g. Tällä tavalla valmistettu, kantajaan kyllästetty, vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välinen reaktiotuote sisältää noin 1-5 moolia, edullisesti noin 2-4 moolia ja kaikkein edullisimmin noin 3 moolia elektroninluovuttajaa vanadiinitrihalogenidin yhtä moolia kohden. Ylimääräinen elektroninluovuttaja, joka ei varsinaisesti ole muodostanut kompleksia vanadiinitrihalogenidin kanssa, voi jäädä kantajaan siihen adsorboituneena ilman haitallisia vaikutuksia.

Boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaaja lisätään tavallisesti kantajaan sen jälkeen, kun kantaja on kyllästetty vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisellä reaktiotuotteella. Boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaaja voidaan kuitenkin toivottaessa lisätä kantajaan ennen sen kyllästämistä vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisellä reaktiotuotteella. Muokkaaajan lisääminen kantajaan voidaan toteuttaa liuottamalla yksi tai useampi muok-

kaaaja yhteen tai useampaan inerttiin nestemäiseen liuottimeen, joka kykenee liuottamaan muokkaaajan, upottamalla kantaja tähän liuokseen ja kuivaamalla sitten seos liuottimen poistamiseksi. Mikäli muokkaaaja lisätään vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen jälkeen, niin liuottimen täytyy olla sellaista, joka ei liuota vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välistä reaktiotuotetta. Kantaja voidaan lisätä tähän muokkaaajan liuokseen joko yksinään kuivana jauheena tai toivottaessa muuhun inerttiin nestemäiseen liuottimeen lietettynä. Vaihtoehtoisesti, muokkaaaja voidaan lisätä inerttiin nestemäiseen liuottimeen lietettyyn kantajaan. Muokkaaaja lisätään tavallisesti lietteeseen muuhun inerttiin nestemäiseen liuottimeen liuotettuna, vaikkei tämä olekaan välttämätöntä. Tavallisesti kantajaa ja muokkaaajan liuosta inertissä nestemäisessä liuottimessa sekoitetaan keskenään sellaisina määrinä, että kantajan kuivaamisen jälkeen se sisältää noin 0,1-10 moolia, edullisesti noin 0,2-2,5 moolia muokkaaajaa kantajan sisältämässä (tai kantajaan lisättävässä, mikäli se lisätään muokkaaajan jälkeen), vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisessä reaktiotuotteessa läsnäolevan elektroninluovuttajan yhtä moolia kohden.

Niistä liuottimista, joita voidaan käyttää boorihalogeniditai alkyylialuminiimuokkaaajan liuottamiseen, voidaan mainita hiilivetyliuottimet kuten isopentaani, heksaani, heptaani, tolueeni, ksyleeni ja teollisuusbensiini.

Happipitoisen yhdisteen lisääminen kantajaan voidaan toteuttaa samalla tavalla kuin muokkaaajan lisääminen, eli liuottamalla yksi tai useampi happipitoinen yhdiste yhteen tai useampaan sellaiseen inerttiin nestemäiseen liuottimeen, joka kykenee liuottamaan happipitoisen yhdisteen, upottamalla kantaja tähän liuokseen ja kuivaamalla seos liuottimen poistamiseksi. Mikäli happipitoinen yhdiste lisätään vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen jälkeen, niin liuottimen täytyy olla sellaista, joka ei liuota tätä vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välistä reaktiotuo-

tetta. Vaikka happipitoinen yhdiste lisätäänkin tavallisesti erikseen, niin se voidaan kuitenkin lisätä tarkoituksenmukaisesti myös yhdessä muokkaaajan kanssa yhdessä liuoksessa, edellyttäen, että käytetty muokkaaaja ja happipitoinen yhdiste eivät reagoi keskenään. Joka tapauksessa kantaja voidaan lisätä happipitoisen yhdisteen liuokseen yksinään kuivana jauheena tai toivottaessa muuhun inerttiin nestemäiseen liuottimeen lietettynä. Vaihtoehtoisesti, happipitoinen yhdiste voidaan lisätä inerttiin nestemäiseen liuottimeen lietettyyn kantajaan. Tavallisesti happipitoinen yhdiste lisätään lietteeseen muuhun inerttiin nestemäiseen liuottimeen liuotettuna, vaikka tämä ei olekaan välttämätöntä.

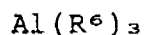
Katalyyttikomponentin (A) valmistamiseen käytetty määrä happipitoista yhdistettä riippuu erityisestä käytetystä happipitoisesta yhdisteestä sekä käsitellyllä katalyytillä tuotettavien polymeerien toivotusta molekyyllipainojakautumasta. Ohessa käytetyn tyyppisten katalyyttien, joita ei olla käsitelty happipitoisella yhdisteellä, on todettu tuottavan polymeereja, joiden molekyyllipainojakautuma (M_w/M_n) on suurempi kuin 10 ja jopa 22. Tämä vastaa sulajuoksevuussuhdetta (MFR), joka on yli 60 ja jopa 130. Kuitenkin kun tällaiset katalyytit käsitellään ohessa kuvatuilla happipitoisilla yhdisteillä, niin tuotettujen polymeerien sulajuoksevuussuhdetta (MFR) on mahdollista alentaa jopa niinkin paljon kuin 50 %, käytetyn happipitoisen yhdisteen määrästä riippuen. Sulajuoksevuussuhteen (MFR) aleneminen jopa 50 % edellyttää tavallisesti, että happipitoisen yhdisteen sekä vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen välinen suhde on noin 1:1 - 15:1, edullisesti noin 2:1 - 10:1. Happipitoisen yhdisteen pienemmät määrät aiheuttavat sulajuoksevuussuhteen (MFR) vähäisempää pienenemistä. Happipitoisten yhdisteiden suurempien määrien ei olla kuitenkaan todettu pienentävän sulajuoksevuussuhdetta (MFR) tätä enempää. Happipitoista yhdistettä käytetään yleensä sellaisina määrinä, että happipitoisen yhdisteen ja vanadiinitrihalogenidin ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen välinen moolisuhde on noin 0,1:1 - 30:1, edullisesti noin

1:1 - 10:1, toivotusta tuloksesta riippuen.

Kuten aikaisemmin mainittiin, tuotettujen polymeerien molekyyli-
lipainoa voidaan myös säätää käyttämällä sopivaa ketjunsii-
rtoainetta, kuten esimerkiksi vetyä, polymeroinnin aikana.
Yleensä, vetyä käytetään ja sitä lisätään reaktoriin määränä,
joka riittää tuottamaan vedyn ja etyleenin moolisuhteeksi noin
0,00001:1 - 0,5:1, polymeeriituotteen toivotusta sulamisindek-
sistä riippuen. Vedyn lisäksi myös muita ketjunsii-
rtoaineita voidaan käyttää polymeerien molekyyli-
lipainon säätämiseen.

Se tosiasia, että polymeerien molekyyli-
lipainojakautumaa kyetään
säätämään laajalla molekyyli-
lipainoalueella, tekee mahdolli-
seksi polymeerien ominaisuuksien räätälöimisen lukuisiin eri-
laisiin sovellutuksiin sopiviksi, ja se lisää huomattavasti
katalyyttijärjestelmän monipuolisuutta.

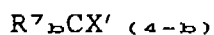
Oheisen keksinnön mukaisen katalyyttijärjestelmän komponentti
(B) on alkyylialumiinikokatalyytti, jolla on kaava:



missä:

R^e on 1-14 hiiliatomia käsittävä tyydyttynyt hiilivetyradikaali,
näiden radikaalien ollessa samanlaisia tai erilaisia. Nämä
radikaalit voivat olla substituotuneet yhdellä tai useammalla
sellaisella substituentilla, joka on inertti polymeroinnin
aikana vallitsevissa reaktio-olosuhteissa. R^e on edullisesti
2-8 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali. Erityisen edulli-
nen on trietyyliamiini, sillä katalyytin aktiivisuuden on
havaittu paranevan jopa 30-70 % käytettäessä tätä erityistä
kokatalyyttiä yhdessä happipitoisen yhdisteen kanssa.

Oheisen keksinnön mukaisen katalyyttijärjestelmän komponentti
(C) on polymeroitumista edistävä halogeenihiilivety, jolla on
kaava:



missä:

R' on vety tai 1-6 hiiliatomia käsittävä substituoitumaton tai halogeenilla substituoitunut alkyyli- α -radikaali, jotka radi-
kaalit ovat samanlaisia tai erilaisia,

X' on halogeeni ja

b on 0, 1 tai 2.

Edullisia edistäjiä ovat fluorilla, kloorilla tai bromilla substituoitunut etaani tai metaani, jossa vähintään kaksi halogeenia on kiinnittynyt yhteen hiiliatomiin. Edullisista edistäjistä voidaan mainita CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CBr_4 , $CFCl_3$, CH_3CCl_3 ja CF_2ClCCl_3 . Erityisen edullisia edistäjiä ovat CH_3CCl_3 , $CFCl_3$ ja $CHCl_3$.

Polymerointi toteutetaan oheisen keksinnön mukaista katalyyttijärjestelmää käyttäen saattamalla etyleeni tai etyleenin ja vähintään yhden, 3-8 hiiliatomia käsittävän α -olefiinin seos kosketukseen katalyyttijärjestelmään kuuluvan kolmen komponentin, eli katalyytin kiinteän esiasteen (joka on käsitelty happipitoisella yhdisteellä), alkyyli-alumiinikatalyytin ja polymeroitumista edistävän halogeenihiilivedyn kanssa. Vaikka polymerointi voidaankin toteuttaa käyttäen joko liuokseen, lietteeseen tai kaasufaasiin perustuvia tekniikoita, niin se toteutetaan kuitenkin edullisesti leijupetiin perustuvassa reaktiojärjestelmässä. Sopivia leijupetiin perustuvia reaktiojärjestelmiä on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 302 565, 4 302 566 ja 4 303 771, joiden selitykset liitetään oheen tällä viittauksella.

Katalyytin kiinteä esiaste, kokatalyytti ja polymeroinnin edistäjä voidaan johtaa polymerointireaktoriin erillisiä syöttölinjoja pitkin tai toivottaessa kaksi komponenttia tai kaikki komponentit voidaan sekoittaa keskenään osittain tai täydellisesti ennen niiden johtamista reaktoriin. Joka tapauksessa, kokatalyyttiä ja polymeroinnin edistäjää käytetään sellaisina määrinä, että edistäjän ja alkyyli-alumiinikatalyytin väliseksi moolisuhteeksi saadaan noin 0,1:1 - 10:1, edullisesti noin 0,2:1 - 2:1, ja kokatalyyttiä ja katalyytin kiinteätä

esiastetta käytetään sellaisina määrinä, että kokatalyytin sisältämän alumiinin ja esiasteen sisältämän vanadiinin väliseksi atomisuhteeksi saadaan noin 10:1 - 400:1, edullisesti noin 15:1 - 60:1.

Sekä kokatalyytti että polymeroinnin edistäjä voidaan johtaa reaktoriin liuotettuna inerttiin nestemäiseen liuottimeen, eli liuottimeen, joka ei reagoi yhdenkään katalyyttijärjestelmän komponentin kanssa eikä yhdenkään reaktiojärjestelmän komponentin kanssa. Tätä tarkoitusta ajatellen edullisia ovat hiilivedyt kuten isopentaani, heksaani, heptaani, tolueeni, ksyleen, teollisuusbenssiini ja mineraaliöljy. Tällaiset liuokset sisältävät yleensä 1-75 paino-% kokatalyyttiä ja/tai polymeroinnin edistäjää. Toivottaessa voidaan käyttää laimeampia tai väkevämpiä liuoksia tai vaihtoehtoisesti kokatalyytti ja polymeroinnin edistäjä voidaan lisätä ilman liuotinta tai toivottaessa nesteytetyn monomeerin virtaan suspendoituna. Mikäli käytetään liuotinta ja polymerointi toteutetaan leijupetissä, niin reaktoriin johdettava liuotinmäärä tulisi säätää huolellisesti liian suurien, leijupetin toimintaa mahdollisesti häiritsevien nestemäärien välttämiseksi.

Kokatalyytin ja polymeroinnin edistäjän liuottamiseen käytettyjä liuottimia voidaan myös käyttää katalyytin kiinteän esiasteen johtamiseksi reaktoriin. Tähän tarkoitukseen edullisia ovat suhteellisen korkeassa lämpötilassa kiehuvat liuottimet kuten mineraaliöljy. Vaikka katalyytin kiinteä esiaste voidaankin johtaa reaktoriin myös ilman liuotinta tai nesteytettyyn monomeeriin suspendoituna, niin kuitenkin tällaisia liuottimia voidaan käyttää katalyytin kiinteän esiasteen dispergoimiseksi ja helpottamaan sen virtausta reaktoriin. Tällaiset dispersiot sisältävät yleensä 1-75 paino-% kiinteätä esiastetta.

Alfa-olefiinit, joita voidaan polymeroida etyleenin kanssa, sisältävät 3-8 hiiliatomia molekyyliä kohden. Nämä alfa-olefiinit eivät saisi käsittää haaroja missään atomissa kahta

hiiliatomia lähempänä kaksoissidoksestaan. Sopivista alfa-olefiineista voidaan mainita propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, hekseeni-1, 4-metyyli-penteeni-1, hepteeni-1 ja okteeni-1.

Käytetty lämpötila voi vaihdella noin alueella 10-115 °C, edullisesti noin alueella 80-110 °C, kun polymerointi toteutetaan kaasufaasissa tai lietteenä, ja noin alueella 150-250 °C, kun polymerointi toteutetaan liuoksena. Kun polymerointi toteutetaan leijupetissä, niin lämpötila on tällöin pidettävä luonnollisestikin tuotettujen polymeerien sintrautumislämpötilan alapuolella polymeerikasautumien muodostumisen estämiseksi.

Käytetty paine voi vaihdella ilmakehän painetta pienemmästä paineesta ilmakehän painetta suurempaan paineeseen. Kaasufaasina, lietteenä ja liuoksena toteutettujen polymerointien tapauksessa sopivia ovat jopa noin 7000 kPa:n suuruiset paineet, edullisesti noin 70-3500 kPa:n suuruiset paineet.

Polymerointi voidaan toteuttaa toivottaessa siten, että läsnä on inerttikaasua, eli kaasua, joka ei ole reaktiivista polymeroinnin aikana vallitsevissa olosuhteissa. Reaktori tulisi kuitenkin pitää olennaisen puhtaana epätoivotuista katalyytti-myrkyyistä kuten kosteudesta, hapestä, hiilimonoksidista, hiilidioksidista, asetyleenistä ja muista vastaavista.

Kun polymerointi toteutetaan leijupetissä, niin kaasumaisen reaktioseoksen pintanopeuden petin läpi on oltava suurempi kuin leijuttamiseen vähintään tarvittava virtausnopeus asianmukaisesti leijutetun leijupetin ylläpitämiseksi.

Seuraavien esimerkkien tavoitteena on havainnollistaa oheisen keksinnön mukaista menetelmää, ja niiden tarkoituksena ei ole rajoittaa keksintöä millään tavalla.

Esimerkeissä tuotettujen polymeerien ominaisuudet määritettiin seuraavilla koemenetelmillä:

Tiheys:

Polymeerista tehdään laatta, jota vakioidaan tunnin ajan 120 °C:n lämpötilassa tasapainokiteisyyden tavoittelemiseksi, minkä jälkeen se jäähdytetään nopeasti huoneen lämpötilaan. Sitten tiheys mitataan tiheysgradienttipylväässä ja tiheys ilmoitetaan yksikössä g/cm³.

Sulamisindeksi:

ASTM D-1238, tapaus E. Mittaus tapahtuu 190 °C:n lämpötilassa ja tulokset esitetään yksikössä g/10 minuuttia.

Juoksevuusindeksi:

ASTM D-1238, tapaus F. Mittaus toteutetaan käyttäen 10-ker-
taista painoa edellä mainittuun sulamisindeksikokeeseen ver-
rattuna.

Sulajuoksevuussuhde (MFR):

Juoksevuusindeksi : sulamisindeksi.

Tuottavuus:

Hartsituotteesta otettu näyte poltetaan tuhkaksi ja tuhkan määrä määritetään painoprosentteina. Koska tuhka koostuu olen-
naisesti katalyytistä, niin tuottavuus on näin ollen muodostu-
nut polymeerimäärä kilogrammoina jaettuna yhteensä kuluneella
katalyyttimäärällä kilogrammoina.

Aktiivisuus:

Aktiivisuusarvot ovat normalisoituja arvoja, jotka perustuvat
suhteeseen: muodostunut polymeerimäärä grammoina/katalyytin
sisältämä vanadiinimäärä millimoolina/tunti/etyleenipolyme-
roinnin aikana vallitseva 100 psi:n (noin 6,89 bar) paine.

Esimerkki 1

Kantajan kyllästäminen VCl_3 /THF-reaktiotuotteella

Mekaanisella sekoittajalla varustettuun pulloon lisättiin 4 l vedetöntä tetrahydrofuraania (THF) ja sitten 50 g (0,318 mol) kiinteätä vanadiinitrikloridia VCl_3 . Seosta kuumennettiin typpi-ilmakehässä 65 °C:n lämpötilassa 5 tuntia sitä jatkuvasti sekoittaen vanadiinitrikloridin VCl_3 täydelliseksi liuottamiseksi.

Vesi poistettiin 800 g:sta silikageeliä kuumentamalla sitä typpi-ilmakehässä 600 °C:n lämpötilassa 20 tuntia. Vedettömäksi tehty geeli lisättiin edellä valmistettuun liuokseen ja seosta palautusjäähdytettiin tunnin ajan typpi-ilmakehässä. Tämän ajanjakson päätyttyä seosta lämmitettiin 55 °C:n lämpötilassa 6 tuntia siihen kuivaa typpeä johtaen, jolloin saatiin kuivaa, vapaasti juoksevaa jauhetta, joka sisälsi noin 8 paino-% THF.

Esimerkki 2

Kantajan käsitleminen dietyylialumiinikloridilla

500 g esimerkin 1 mukaisesti VCl_3 /THF-reaktiotuotteella kylästettyä silikakantajaa lietettiin 4 litraan vedetöntä heksaania. Lietettä sekoitettiin jatkuvasti samalla kun siihen lisättiin 30 minuutin aikana dietyylialumiinikloridin 10 paino-%:nen liuos vedettömässä heksaanissa. Kyllästettyä kantajaa ja dietyylialumiinikloridin liuosta käytettiin määrinä, joilla päästiin toivottuun, alumiinin ja vanadiinin väliseen atomisuhteeseen. Sen jälkeen, kun dietyylialumiinikloridiliuos oli saatu lisätyksi täydellisesti, seosta kuumennettiin 45 °C:n lämpötilassa noin 6 tuntia siihen kuivaa typpeä johtaen, jolloin saatiin kuivaa, vapaasti juoksevaa jauhetta.

Esimerkki 3

Kantajen käsittelyminen MPJ-säätelijällä

Viisi grammaa (5 g) esimerkin 2 mukaisesti dietyylialumiinikloridilla käsiteltyä silikakantajaa lietettiin 30 ml:aan vedetöntä heksaania. Lietettä sekoitettiin jatkuvasti samalla kun siihen lisättiin 5 minuutin pituisen ajanjakson aikana molekyylipainojakautuman (MPJ) happipitoisen säätelijän yksimolaa-rista liuosta vedettömässä heksaanissa. Tämän liuoksen täydellisen lisäämisen jälkeen seosta sekoitettiin edelleen 30-60 minuuttia. Tämän ajanjakson päätyttyä seosta kuumennettiin 50 °C:n lämpötilassa joko vakuumissa tai siihen kuivaa typpeä johtaen laimentimena käytetyn heksaanin poistamiseksi ja vapaasti juoksevan jauheen tuottamiseksi.

Tämä toimenpide toistettiin lukuisia kertoja erilaisilla happipitoisilla MPJ-säätelijöillä.

Alla olevassa taulukossa kuvataan kussakin näissä kokeissa käytetyt erityiset happipitoiset MPJ-säätelijät sekä MPJ-säätelijän ja käsitellyssä kantajassa läsnäolevan vanadiinin välinen moolisuhde.

Taulukko I

Esi- merkki 3	MPJ-säätelijä	Moolisuhde MPJ-säätelijä : käsit. kantajassa läsnäoleva V
(a)	2-metoksietanoli	3, 5
(b)	2-etoksietanoli	4, 6
(c)	3-metoksibutanoli	3, 5
(d)	3-hydroksitetrahydrofuraani	4, 6
(e)	1-piperidiinietanoli	3, 4
(f)	etyyli-4-anisaatti	6, 6
(g)	etyyli-2-anisaatti	1, 1
(h)	etyyli-metoksiasetaatti	4, 0
(i)	dietyyliftalaatti	3, 5
(j)	di-isobutyyliftalaatti	2, 5

Esimerkit 4-13

Lietepolymerointi

Esimerkissä 3 kuvatulla tavalla valmistettuja kiinteitä katalyyttikomponentteja käytettiin yhdessä kokatalyyttinä toimineen alkyylialumiiniyhdisteen (trietyylialumiini) ja polymeroinnin edistäjänä toimineen halogeenihiilivety-yhdisteen (CHCl_3 tai CFCl_3) kanssa etyleenin ja hekseeni-1:n kopolymeroimiseksi yhden litran autoklaavireaktorissa.

Kussakin polymeroinnissa nämä kolme katalyyttikomponenttia sekoitettiin etukäteen 100 ml heksaania sisältävässä 6 unssin (noin 170 g) pullossa ennen niiden lisäämistä reaktoriin. Etukäteen sekoitettuihin katalyyttikomponentteihin lisättiin 20 ml hekseeni-1:tä ennen tuloksena saadun seoksen siirtämistä reaktoriin. Olosuhteet pidettiin vedettöminä koko ajan.

Polymerointireaktori kuivattiin kuumentamalla sitä $96\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa 40 minuuttia siihen samalla kuivaa typpeä johtaen. Sen jälkeen, kun reaktori oli jäähtynyt $50\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan, siihen lisättiin 500 ml heksaania ja reaktorin sisältöä sekoitettiin johtaen siihen samalla vähän typpeä. Sitten etukäteen sekoitetut katalyyttikomponentit siirrettiin reaktoriin typpivirran alaisuudessa ja reaktori suljettiin tiiviisti. Reaktorin lämpötila nostettiin vähitellen arvoon $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja reaktori paineistettiin 10 kPa:n paineeseen vedyllä. Sitten lämpötila nostettiin arvoon $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja reaktori paineistettiin 1050 kPa:n paineeseen etyleenillä. Kuumentamista jatkettiin niin kauan, kunnes toivottu polymerointilämpötila $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ oli saavutettu. Polymeroinnin annettiin edetä 30 minuuttia, minä aikana etyleeniä lisättiin jatkuvasti reaktoriin paineen pitämiseksi vakiona. 30 minuutin kuluttua reaktorin paine laskettiin ja se avattiin.

Alla olevassa taulukossa III esitetään yksityiskohtaisesti näissä polymeroinneissa käytettyjen katalyyttien koostumus sekä polymeroinnin aikana käytetyt reaktio-olosuhteet, tuotettujen polymeerien ominaisuudet sekä kunkin katalyyttijärjestelmän tuottavuus.

Taulukossa III käytetyillä lyhenteillä on seuraavat merkitykset:

<u>Lyhenne</u>	<u>Merkitys</u>
THF	tetrahydrofuraani
DEAC	dietyylialumiinikloridi
TEAL	trietyylialumiini

Vertailuesimerkki A

Vertailun mahdollistamiseksi etyleeniä polymeroitiin esimerkeissä 4-13 kuvatulla tavalla käyttäen esimerkin 2 mukaisesti valmistettua kiinteätä katalyyttikomponenttia, eli käytettyä katalyyttikomponenttia ei oltu käsitelty MPJ-säätelijällä kuten esimerkissä 3. Tähän polymerointiin liittyvät yksityiskohdat on esitetty alla olevassa taulukossa III yhdessä esimerkkeihin 4-13 liittyvien yksityiskohtien kanssa.

Vertailuesimerkit B-E

Vertailun mahdollistamiseksi etyleeniä polymeroitiin esimerkeissä 4-13 esitetyllä tavalla, paitsi että käytetty kiinteä katalyyttikomponentti oli käsitelty alla olevassa taulukossa II mainituilla happipitoisilla yhdisteillä.

Taulukko II

<u>Vertailuesimerkki</u>	<u>Happipitoinen yhdiste</u>
B	(k) etyleeniglykoli
C	(l) 1,2-dimetoksietaani
D	(m) 1-butanoli
E	(n) 2,2,2-trikloorietanoli

Näihin polymerointeihin liittyvät yksityiskohdat on esitetty alla olevassa taulukossa III yhdessä esimerkkeihin 4-13 ja vertailuesimerkkiin A liittyvien yksityiskohtien kanssa. Vertailuesimerkkien perusteella on ilmeistä, että diolit ja dieetterit vaikuttavat haitallisesti katalyytin aktiivisuuteen, kun taas monofunktionaaliset alkoholit parantavat hieman molekyy-lipainojakautumaa.

Taulukko III

Esimerkki	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<u>Katalyytti:</u>										
Kantaja	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Esiaste	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF
Muokkaaja	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
Muokkaaja/V-suhde	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
MPJ-säätelijä*	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
MPJ-säät./V-suhde	3.5	4.6	3.5	4.6	3.4	6.6	1.1	4.0	3.5	2.5
Kokatalyytti	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Al/V-suhde	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Edistäjä	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃
Edistäjä/Al-suhde	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<u>Reaktio-olosuhteet</u>										
Lämpötila, °C	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
Paine, kPa	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050
Reaktioaika min.	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<u>Polymeerin ominaisuudet</u>										
Tiheys, g/cm ³	0.942	0.945	0.945	0.947	0.943	0.949	0.951	0.947	0.948	0.945
Sulamisindeksi**	0.92	15	1.7	2.6	15	1.1	0.91	1.8	3.4	4.8
Juoksevuusindeksi**	43	568	76	126	512	74	47	80	174	213
Sulajjuoksevuussuhde	47	38	44	48	34	69	52	45	51	44
<u>Aktiivisuus g polymeeriä/ mmol V-h-100 psi C₂H₄***</u>	1289	1344	1282	941	1074	1191	839	1206	1344	1416

* Esimerkeissä käytetty MPJ-säätelijät on lueteltu edellä taulukoissa I ja II.

** ilmoitettu g/10 min

*** 100 psi= noin 6,89 bar

Taulukko III (jatkuu)

Esimerkki	Vert.				
	Esim. A	Vert. Esim. B	Vert. Esim. C	Vert. Esim. D	Vert. Esim. E
<u>Katalyytti:</u>					
Kantaja	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Esiaste	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF	VC1 ₃ /THF
Muokkaja	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
Muokkaja/V-suhde	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
MPJ-säätelijä*	-	(k)	(l)	(m)	(n)
MPJ-säät. V-suhde	-	4.0	4.0	4.4	4.6
Kokatalyytti	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Al/V-suhde	40	40	40	40	40
Edistäjä	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃
Edistäjä/Al-suhde	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<u>Reaktio-olosuhteet</u>					
Lämpötila, °C	85	85	85	85	85
Paine, kPa	1050	1050	1050	1050	1050
Reaktioaika min.	30	30	30	30	30
<u>Polymeerin ominaisuudet</u>					
Tiheys, g/cm ³	0.952	0.951	-	0.944	0.944
Sulamisindeksi**	1.2	37	-	2.7	7.8
Juoksevuusindeksi**	89	673	-	188	512
Sulajjuoksevuussuhde	75	18	-	69	66
<u>Aktiivisuus g polymeeriä/ mmol V-h-100 psi C₂H₄***</u>	820	371	<100	795	815

* Esimerkeissä käytetyt MPJ-säätelijät on lueteltu edellä taulukoissa I ja II.

** ilmoitettu g/10 min

*** 100 psi= noin 6,89 bar

Esimerkit 14-15

Polymerointi kaasufaasina

Esimerkeissä 3(a) ja 3(f) kuvatuilla tavoilla valmistettuja kiinteitä katalyyttikomponentteja käytettiin yhdessä kokatalyyttinä toimineen alkyylialumiiniyhdisteen (trietyylialumiini) ja polymeroinnin edistäjänä toimineen halogeenihiilivetyyhdisteen (CFCl_3) kanssa etyleenin ja hekseeni-1:n kopolymeroimiseksi US-patenttijulkaisuissa 4 302 565, 4 302 566 ja 4 303 717 kuvatun kaltaisessa, leijupetiä hyväksikäyttävässä reaktorijärjestelmässä.

Kussakin polymeroinnissa kiinteätä katalyyttikomponenttia syötettiin jatkuvasti polymerointireaktoriin yhdessä kokatalyyttinä käytetyn trietyylialumiinin (5-prosenttinen liuos isopentaanissa) sekä polymeroinnin edistäjänä käytetyn yhdisteen CFCl_3 (samoin 5-prosenttinen liuos isopentaanissa) kanssa.

Reaktoriin lisättiin vetyä ketjunsiiirtoaineeksi syntyneen polymeerin molekyyllipainon säätämiseksi. Läsä oli myös pieni määrä typpeä.

Alla olevassa taulukossa IV esitetään näissä polymeroinneissa käytettyjen katalyyttien koostumukseen liittyvät yksityiskohdat sekä polymeroinnin aikana vallinneet reaktio-olosuhteet, syntyneiden polymeerien ominaisuudet ja kunkin katalyyttijärjestelmän tuottavuus.

Taulukossa IV käytetyillä lyhenteillä on sama merkitys kuin taulukossa III.

Vertailuesimerkki F

Vertailun mahdollistamiseksi etyleeniä kopolymeroitiin hekseeni-1:n kanssa esimerkeissä 14-15 kuvatulla tavalla käyttäen esimerkin 2 mukaisesti valmistettua kiinteätä katalyyttikomponenttia, eli käytettyä katalyyttikomponenttia ei oltu käsitelty MPJ-säätelijällä kuten esimerkissä 3. Tähän polymerointiin liittyvät yksityiskohdat on esitetty alla olevassa taulukossa IV yhdessä esimerkkeihin 14-15 liittyvien yksityiskohtien kanssa.

Taulukko IV

Esimerkki	14	15	Vert. esim. F
<u>Katalyytti:</u>			
Kantaja	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Esiaste	VCl ₃ /THF	VCl ₃ /THF	VCl ₃ /THF
Muokkaaaja	DEAC	DEAC	DEAC
Muokkaaaja/V-suhde	1,6	1,2	1,2
MPJ-säätelijä*	(c)	(f)	-
MPJ-säätelijä/V-suhde	3,5	4,7	-
Kokatalyytti	TEAL	TEAL	TEAL
Al/V-suhde	60	40	45
Edistäjä	CFCl ₃	CFCl ₃	CFCl ₃
Edistäjä/Al-suhde	0,83	1,0	1,1
<u>Reaktio-olosuhteet</u>			
Lämpötila, °C	95	85	85
Kokonaispaine, kPa	2205	2205	2205
Etyleenin osapaine, kPa	1488	1610	1610
Typen osapaine, kPa	683	527	503
Vedyn osapaine kPa	34	68	92
Komonomeeri	hekseeni-1	hekseeni-1	hekseeni-1
Komonomeeri/etyleenimoolisuhde	0,0058	0,0070	0,0075
Vety/etyleenimoolisuhde	0,023	0,042	0,057
Viiveaika, tuntia	5	4	5
<u>Polymeerin ominaisuudet</u>			
Tiheys, g/cm ³	0,951	0,953	0,952
Sulamisindeksi, g/10 min.	0,47	0,37	0,24
Juoksevuusindeksi, g/10 min.	29	34	30
Sulajuoksevuussuhde	61	92	122
<u>Tuottavuus</u>			
Tuhkaa, paino-%	0,056	0,069	0,078

*Esimerkeissä käytetyt MPJ-säätelijät on lueteltu taulukossa I

Esimerkit 16-20

MPJ-säätelijän vaikutus sulajuoksevuussuhteeseen MFR

Vertailun mahdollistamiseksi etyleeniä kopolymeroitiin hekseeni-1:n kanssa esimerkissä 14 kuvatulla tavalla, paitsi että MPJ-säätelijänä käytetyn 3-metoksibutanolin määrää vaihdeltiin, jotta nähtäisiin, kuinka tämän materiaalin pitoisuuden vaihtelu vaikuttaa molekyylipainojakautumaan. Kaikki polymeeroinnit toteutettiin näissä esimerkeissä 85 °C:n lämpötilassa lukuunottamatta esimerkkiä 19, joka toteutettiin 95 °C:n lämpötilassa.

Alla olevassa taulukossa V esitetään MPJ-säätelijän ja kussakin näissä esimerkissä käytetyn vanadiinin välinen moolisuhde sekä kussakin esimerkissä saadun polymeerin ominaisuudet.

Vertailuesimerkki F on otettu mukaan käsittelemättömällä katalyytillä saatujen tulosten esittämiseksi.

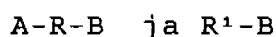
Taulukko V

	Vert.	<u>Esimerkit</u>					
	esim. F	16	17	18	19	20	
MPJ-säätelijä/V-suhde	0	0,3	1,2	2,0	3,5	5,0	
Sulamisindeksi, g/10 min.	0,24	0,28	0,31	0,47	0,47	0,58	
Juoksevuusindeksi, g/10 min.	30	33	30	33	29	32	
Sulajuoksevuussuhde	122	117	97	70	61	55	

Patenttivaatimukset

1. Katalyytin kiinteä esiaste, tunnettu siitä, että se koostuu olennaisesti:

- (1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,
- (2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta,
- (3) boorihalogenidi- tai alkyyli-alumiinimuokkaaajasta sekä
- (4) happipitoisesta molekyyli-painon muokkaaajasta, joka on valittu seuraavien kaavojen mukaisten yhdisteiden joukosta:

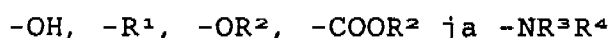


missä:

R on kaksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilive-tyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

R^1 on 2-14 hiiliatomia sekä vähintään yhden happi- tai typpi-atomia käsittävä heterosyklinen rengas, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

sekä A että B on valittu seuraavien ryhmien joukosta:



missä:

R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen,

R^2 on yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilive-tyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety tai yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

edellyttäen, että vähintään jommankumman ryhmistä A ja B on oltava -OH tai -COOR², mutta ne molemmat eivät voi olla -OH.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että

R on 1-6 hiiliatomia käsittävä alkyleeniradikaali tai 6 hiiliatomia käsittävä aryleeniradikaali,

R¹ on 2-6 hiiliatomia ja yhden happiatomin tai yhden typpi-atomin käsittävä heterosyklinen rengas, ja

R², R³ ja R⁴ ovat 1-6 hiiliatomia käsittäviä alkyyli-radikaaleja tai 6 hiiliatomia käsittäviä aryyli-radikaaleja.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että molekyyli-painojakautuman happipitoinen säätelijä on alkoksialkoholi, aminoalkoholi, alkoksi-esteri, aminoesteri, hydroksiesteri ja/tai diesteri.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että molekyyli-painojakautuman happipitoisena säätelijänä toimiva alkoksialkoholi on 2-metoksi-etanol, 2-etoksi-etanol, 3-metoksibutanoli tai 3-hydroksitetrahydrofurani.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että molekyyli-painojakautuman happipitoisena säätelijänä toimiva aminoalkoholi on 1-piperidiini-etanol.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että molekyyli-painojakautuman happipitoisena säätelijänä toimiva alkoksiesteri on etyyli-4-anisaatti, etyyli-2-anisaatti tai etyyli-metoksiasetaatti.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytin kiinteä esiaste, t u n n e t t u siitä, että molekyylipainojakautuman happipitoisena säätelijänä toimiva diesteri on dietyyliftalaatti tai di-isobutyyliftalaatti.

8. Katalyyttijärjestelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

(A) patenttivaatimuksen 1 mukaisen, katalyytin kiinteän esiasteen

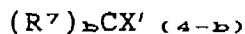
(B) kokatalyyttinä toimivan alkyylialumiiniyhdisteen, jolla on kaava:



missä:

R^6 on 1-14 hiiliatomia käsittävä tyydyttynyt hiilivetyradikaali,

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn, jolla on kaava:



missä:

R^7 on vety tai 1-6 hiiliatomia käsittävä, substituoitumaton tai halogeenilla substituoitunut alkyyliradikaali,

X' on halogeeni ja

b on 0, 1 tai 2.

9. Katalyyttijärjestelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

(A) katalyytin kiinteän esiasteen, joka koostuu olennaisesti:

(1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,

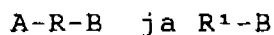
(2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta, sekä

(3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajasta,

(B) alkyylialumiinikokatalyytin sekä

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn,

t u n n e t t u siitä, että katalyytin kiinteä esiaste (A) on käsitelty molekyylipainojakautumaa sääteväällä happipitoisella yhdisteellä, joka on valittu seuraavien kaavojen mukaisten yhdisteiden joukosta:



missä:

R on kaksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradi-
kaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

R^1 on 2-14 hiiliatomia sekä vähintään yhden happi- tai typpi-
atomin käsittävä heterosyklinen rengas, jossa ei ole ali-
faattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

sekä A että B on valittu seuraavien ryhmien joukosta:

-OH, $-R^1$, $-OR^2$, $-COOR^2$ ja $-NR^3R^4$

missä:

R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen,

R^2 on yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradi-
kaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,
ja

R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety tai yksiarvoinen,
1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole
alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

edellyttäen, että vähintään jommankumman ryhmistä A ja B on
oltava -OH tai $-COOR^2$, mutta ne molemmat eivät voi olla -OH.

10. Menetelmä etyleenin homopolymeroimiseksi tai etyleenin kopolymeroimiseksi yhden tai useamman, 3-8 hiiliatomia käsittävän alfa-olefiinin kanssa käyttäen katalyyttijärjestelmää, joka käsittää:

(A) katalyytin kiinteään esiasteen, joka koostuu olennaisesti:

- (1) kiinteästä, hiukkasmaisesta, huokoisesta epäorgaanisesta kantajasta, joka toimii kohdan (2) mukaisen reaktiotuotteen kantajana,
- (2) (a) vanadiinitrihalogenidin ja (b) elektroninluovuttajan välisestä reaktiotuotteesta, sekä
- (3) boorihalogenidi- tai alkyylialumiinimuokkaaajasta,

(B) alkyylialumiinikatalyytin sekä

(C) polymeroinnin edistäjänä toimivan halogeenihiilivedyn,

t u n n e t t u siitä, että katalyytin kiinteätä esiastetta (A) käsitellään molekyylipainojakautumaa säätävällä happipitoisella yhdisteellä, joka valitaan seuraavan kaavan mukaisten yhdisteiden joukosta:

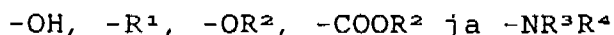


missä:

R on kaksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradiikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

R^1 on 2-14 hiiliatomia sekä vähintään yhden happi- tai typpi-atomien käsittävä heterosyklinen rengas, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

sekä A että B valitaan seuraavien ryhmien joukosta:



missä:

R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen,

R^2 on yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta, ja

R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety tai yksiarvoinen, 1-14 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali, jossa ei ole alifaattista tyydyttymätöntä sidosta,

edellyttäen, että vähintään jommankumman ryhmistä A ja B on oltava -OH tai -COOR², mutta ne molemmat eivät voi olla -OH.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalyyttina käytetty alkyylialumiini on trietyylialumiini.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

R on 1-6 hiiliatomia käsittävä alkyleeniradikaali tai 6 hiiliatomia käsittävä aryleeniradikaali,

R^1 on 2-6 hiiliatomia ja yhden happiatomin tai yhden typpi-atomin käsittävä heterosyklinen rengas, ja

R^2 , R^3 ja R^4 ovat 1-6 hiiliatomia käsittäviä alkyyliradikaaleja tai 6 hiiliatomia käsittäviä aryyliradikaaleja.