

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 990283 A7**

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

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	990283
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification C08F 4/642 C08F 10/00 C08F 4/64 (2006.01)	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	12.02.1999
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	12.02.1999
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	13.08.2000
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	13.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Borealis A/S, Lungby Hovedgade 96, 2800 Lyngby, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Alastalo, Kauno, Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Leskinen, Pauli, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

alfa-olefiinin polymerointikatalysattorisysteemi ja sen käyttö alfa -olefiinien polymerointiin

Katalysatorsystem för polymerisation av alfa-olefiner och dess användning för polymerisation av alfa-olefiner

7

Katalyyttijärjestelmä α -olefiinien polymerointia varten ja sen käyttö α -olefiinien polymerointiin – Katalysatorsystem för polymerisation av α -olefiner och dess användning vid polymerisation av α -olefiner

- 5 Keksintö koskee katalyyttiä tai järjestelmää α -olefiinien polymeroimiseksi, joka katalyytti valmistetaan menetelmällä, joka sisältää katalyytin aktivoinnin, johon kuuluu kiinteän siirtymämetalliyhdisteen saattaminen kosketukseen organoalumiiniyhdisteen kanssa, ja katalyytin esipolymeroinnin, johon kuuluu esipolymeerin polymerointi aktivoituneen katalyytin läsnä ollessa.
- 10 Sanalla "järjestelmä" tarkoitetaan monimutkaista kokonaisuutta, joka muodostuu useasta usein erilaisesta osasta, jotka ovat yhteisen suunnitelman mukaisia tai joilla on yhteinen tarkoitus. Täten katalyyttijärjestelmällä olefiinien polymerointia varten tarkoitetaan kokonaisuutta, joka on muodostettu erilaisista katalyyttikomponenteista, jotka toimivat yhdessä olefiinien polymeroimiseksi. Esillä oleva katalyyttijärjestelmä voi mahdollisesti sisältää muitakin komponentteja.

Sanalla "sisältää" tarkoitetaan, että menetelmässä voi olla myös muita vaiheita mainittujen aktivointi- ja esipolymerointivaiheiden lisäksi. Sanoilla "johon kuuluu" tarkoitetaan, että aktivointi- ja esipolymerointivaiheet voivat sisältää myös muita toimenpiteitä kuin mainitut kosketukseen saattaminen ja polymerointi.

- 20 Keksintö koskee myös α -olefiinin polymerointimenetelmää, jossa α -olefiini saateen kosketukseen yllä mainitun tyyppisen katalyyttijärjestelmän kanssa.

- α -olefiinimonomeerillä tarkoitetaan tässä yhteydessä α -olefiinia, joka kykenee polymeroitumaan insertio (Ziegler-Natta) -mekanismilla. α -olefiini on yhdiste, jonka rakenne on $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, jossa R on lineaarinen tai syklinen alkyyliryhmä. Tyypillisiä keksinnön mukaisia α -olefiinimonomeerejä ovat propeeni ($\text{R} = -\text{CH}_3$), buteeni-1 ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4-metyylipenteeni-1 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), hekseeni-1 ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ja okteeni-1 ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). α -olefiinipolymeerillä tarkoitetaan α -olefiinihomopolymeeriä tai -kopolymeriä. Edellä mainittujen tyyppisten α -olefiinimonomeerien lisäksi myös eteeniä voidaan käyttää kopolymeroitavana monomeerinä.
- 25
- 30

α -olefiinit voidaan polymeroida joko yksin tai muiden tyydyttymättömien monomeerien kanssa usein niin sanotun Ziegler-Natta-katalyyttijärjestelmän läsnä ollessa, joka järjestelmä sisältää pääasiassa kaksi komponenttia: katalyytin (jota kutsutaan

- myös esikatalyytiksi), joka sisältää johonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmän (IUPAC 1990) ryhmistä 4–6 kuuluvan siirtymämetalliyhdisteen ja mihin tahansa mainitun järjestelmän ryhmistä 1–3 ja 13 kuuluvaan metallin orgaaniseen yhdisteeseen perustuvan kokatalyytin. Tyypillisiä siirtymämetalliyhdisteitä ovat kloridit ja erityisesti titaanitetrakloridi. Tyypillisiä organometallisia kokatalyyttejä ovat organoalumiiniyhdisteet, kuten alumiinialkyylilyhdisteet, ja erityisesti trialkyylialumiinit. Tämäntyyppistä Ziegler-Natta-katalyytsijärjestelmää on kehitetty edelleen siten, että siirtymämetalliyhdiste saostetaan ja täten kiinteytetään enemmän tai vähemmän inertin hiukkasmaisen kantajan pinnalle ja että katalyyttikoostumukseen lisätään sen valmistuksen eri vaiheissa useita lisäaineita, muiden muassa sisäisiä ja ulkoisia elektronidonoreita. Tyypillinen kantoaine on magnesiumkloridi, tyypillisiä sisäisiä elektronidonoreita ovat dialkyyliflutaalit ja tyypillisiä ulkoisia elektronidonoreita ovat alkyylialkoxisilaanit. Nämä yhdisteet ovat parantaneet katalyyttijärjestelmän polymerointiaktiivisuutta, käyttöikä ja muita ominaisuuksia, ja ennen kaikkea katalyyttijärjestelmän avulla saatujen polymeerien ominaisuuksia. Jotta tällaisen katalyyttijärjestelmän ominaisuuksia saataisiin edelleen parannettua, ainakin osa siitä on saatettu kosketukseen pienen määrän monomeeriä kanssa, jolloin on saatu päällystetty polymeeri, niin sanottu esipolymeroitu katalyytti tai katalyyttijärjestelmä.
- 20 Käytössä olevan konventionaalisen tekniikan mukaisesti Ziegler-Natta-katalyyttiä käytetään hiukkasmuodossa olefiinien polymerointiin. Tämän lisäksi polymerointitulosten parantamiseen on käytetty sen saattamista kosketukseen ensin osan kokatalyyttiä kanssa. Katalyytin annostelun helpottamiseksi kiinteään katalyyttiin on usein lisätty vahaa, mikä mahdollistaa katalyytin jatkuvan syöttämisen polymerointireaktoriin. Vahan sijasta on käytetty myös vahan ja öljyn seosta. Patenttijulkaisussa US 5 641 721 esitetään menetelmä, jossa kiinteä siirtymämetalliyhdiste saatetaan ensin kosketukseen ensimmäisen alumiinialkyylilyhdisteen kanssa, saatu kontaktituote lisätään polymerointireaktoriin, joka sisältää toisen alumiinialkyylilyhdisteen ja vaha/öljyseoksen, ja näin saatu seos käytetään propeenin esipolymerointiin.
- 30 Konventionaalisten polymerointikatalyyttijärjestelmien haittana on kuitenkin se, että ne tuottavat liian vähän polymeeriä ja/tai liian suuren fraktion erittäin pienen partikkelikoon omaavaa polymeeriä, niin sanottua hienoainesta. Pienhiukkasten määrällä tarkoitetaan tietyn halkaisijan, $< 0,1$ mm tai $< 0,25$ mm, omaavien polymeerihiukkasten painoprosenttiosuutta, joka on määritetty seulomalla polymerointiprosessin tulos ASTM 1921:n mukaisilla seuloilla. Ongelma ilmenee selvänä valmistettaessa korkean isotaktisuuden omaavaa polypropeenia, jonka katalyyttijäännös on alhai-

nen ja prosessoitavuus hyvä (korkea sulavirta). Muiden haittojen ohella kiintoaines kerääntyy kaasufaasipolymerointireaktorien kaasunkierrätyslaitteistoon tukkien suodattimet ja aiheuttaen kuljettimien likaantumista.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan katalyyttijärjestelmä olefiinien polymeerointia varten, jonka järjestelmän avulla saadaan olefiinipolymeerejä, joilla on alhainen katalyyttijäännös, hyvä prosessoitavuus ja korkea stereosäännöllisyys sekä alhainen hienoainespitoisuus. Tämä päämäärä on saavutettu antamalla käyttöön uudentyypinen katalyyttijärjestelmä olefiinien polymeroimista varten. Katalyyttijärjestelmä on valmistettu menetelmällä, joka sisältää katalyytin aktivoinnin, johon kuuluu kiinteän siirtymämetalliyhdisteen saattaminen kosketukseen organoalumiiniyhdisteen kanssa, ja katalyytin esipolymeroinnin, johon kuuluu esimonomeerin polymerointi aktivoituneen katalyytin läsnä ollessa. Katalyytin aktivointivaiheeseen kuuluu ensimmäinen vaihe, jossa kiinteä siirtometalliyhdiste saatetaan kosketukseen ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kanssa öljyn läsnä ollessa, jolloin saadaan ensimmäinen reaktioseos, ja toinen vaihe, jossa ensimmäinen reaktioseos saatetaan kosketukseen toisen organoalumiiniyhdisteen kanssa, jolloin saadaan toinen reaktioseos, ja toinen organoalumiiniyhdiste on joko sama tai erilainen kuin ensimmäinen organoalumiiniyhdiste. On tärkeää, että läsnä on ainakin jonkin verran öljyä, kun kiinteä siirtymämetalliyhdiste ja ensimmäinen organoalumiiniyhdiste saatetaan kosketukseen keskenään ensimmäisen kerran. Tässä keksinnössä kuvatun menetelmän avulla on mahdollista alentaa pienhiukkasten (halkaisija $< 0,25$ mm) määrä 0,5 painoprosenttiin tai sen alle ilman, että muut tuote- tai menetelmäominaisuudet huononisivat, so. esimerkiksi tämän menetelmän avulla valmistetun tuotteen isotaktisuus, aktiivisuus ja moolimassa ovat samat tai paremmat kuin perinteisesti valmistetun tuotteen.

Lisäysjärjestys voidaan valita vapaasti, kunhan öljyä on läsnä, kun kiinteä siirtymämetallikatalyyttiyhdiste ja ensimmäinen organoalumiiniyhdiste saatetaan kosketukseen ensimmäisessä vaiheessa. Selityksen, joka ei rajoita esillä olevaa keksintöä, mukaan kosketukseen saattamisen tapahtuessa ilman väliainetta tai alhaisen viskositeetin omaavassa väliaineessa reaktio on liian voimakas ja hajottaa kiinteän siirtymämetallikatalyyttikomponentin hiukkaset. Katalyytin turmeltuneen morfologian seurauksena polymeerin hienoainesmäärä kasvaa. Toisaalta, jos kosketukseen saatettaessa käytetään ainoastaan vahaa, rasvaa, parafiinia tai esipolymeeriä, kontaktireaktio estyy lähes täydellisesti ja se siirtyy varsinaiseen polymerointiin, jossa reaktio on jälleen liian voimakas ja hajottaa hiukkaset. Kun ensimmäisessä vaiheessa suoritettavaan kontaktiin lisätään öljyä, kiinteän siirtymämetalliyhdisteen ja ensimmäisen

organoalumiiniyhdisteen välille saadaan aikaan tasainen, tukahdutettu reaktio. Keksin-
 nön tarkoituksena on saada aikaan kiinteän siirtymämetalliyhdisteen lievä aktivoi-
 tuminen organometalliyhdisteen avulla. Öljylisäyksen avulla saadaan aikaan reaktio,
 jossa titaanin pelkistyminen Ti^{4+} :sta to Ti^{3+} :aan tapahtuu hitaasti. Näin saadaan hyvä
 5 morfologia, ja kantajan huokokset ovat avoimempia, koska niitä ei ole täytetty vahal-
 la. Katalyyttijärjestelmän käyttöikä pitenee, ja täten saadaan aikaan taloudellisempi
 prosessi.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan ensimmäisen vaiheen lisäysjärjestys on
 sellainen, että sekä öljy että vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen ovat läs-
 10 nä saatettaessa kiinteä siirtymämetallikatalyyttiyhdiste kosketukseen ensimmäisen
 organoalumiiniyhdisteen kanssa. Jos ensimmäinen organoalumiiniyhdiste on A,
 kiinteä siirtymämetalliyhdiste C, vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen on
 W ja öljy on O, tällöin tätä suoritusmuotoa voidaan valaista seuraavilla peruslisäys-
 järjestyksen esimerkeillä: $(A + O) + (C + W)$, $(A + W) + (C + O)$, $[(A + O) + W] +$
 15 C, $[A + (O + W)] + C$ ja $[(A + W) + O] + C$, $A + [(C + O) + W]$, $A + [C + (O +$
 $W)]$ ja $A + [(C + W) + O]$. Tämän lisäksi muihin komponentteihin voidaan vapaasti
 lisätä pieniä määriä kutakin komponenttia lisäysjärjestyksestä johtuvien vaikutusten
 optimoimiseksi. Tässä suoritusmuodossa kontaktireaktiota tasoitetaan sekä öljyn että
 20 vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen tarkoitukseen sopivalla seoksel-
 la, mikä soveltuu kontaktireaktioihin, jotka muuten olisivat poikkeuksellisen voi-
 makkaita.

Kuitenkin vain öljyä, ei esimerkiksi vahaa, rasvaa, kiinteää parafiinia tai muuta sel-
 laista, on edullisesti läsnä saatettaessa kiinteä siirtymämetalliyhdiste kosketukseen
 ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kanssa ensimmäisessä vaiheessa. Jos vaha,
 25 rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen lisätään myöhemmin mainitun ensimmäisen
 vaiheen aikana, tätä suoritusmuotoa voidaan valaista seuraavilla peruslisäysjärjes-
 tyksen esimerkeillä: $[(A + O) + C] + W$ ja $[A + (C + O)] + W$. Näitä järjestyksiä
 voidaan muokata lisäämällä kutakin yhdistettä mihin tahansa muuhun komponenttiin
 sillä ehdolla, että kosketukseen saatettaessa vahaa, rasvaa, kiinteää parafiinia tai
 30 muuta sellaista ei ole läsnä. Tällöin saadaan mm. lisäysjärjestykset: $[(A + O) + (C +$
 $O)] + W$, $[(A + O) + C] + (W + O)$ ja $[A + (C + O)] + (W + O)$. Lisäksi O:n sijasta
 voidaan käyttää seosta, josta suurin osa on O:ta ja vähän tai erittäin vähän W:tä,
 reaktion tasoittamiseksi, tukahduttamiseksi tai hidastamiseksi hallitusti ensimmäisen
 vaiheen aikana.

Kaikkein edullisimmin mainitun ensimmäisen vaiheen kontaktissa seos, joka koos-
 35 tuu pääasiassa kiinteästä siirtymämetalliyhdisteestä ja öljystä, saatetaan kosketuk-

seen ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kanssa. Tämä vastaa yllä esitettyä peruslisäysjärjestystä $A + (C + O)$.

5 Ensimmäisen vaiheen kontaktissa kiinteän siirtymämetalliyhdisteen ja öljyn välinen painosuhte on edullisesti 0,1–5, edullisemmin 0,2–1, kaikkein edullisimmin 0,3–0,8. Mainittu seos, joka koostuu pääasiassa kiinteästä siirtymämetalliyhdisteestä ja öljystä, on edullisesti valmistettu kuumentamalla niitä yhdessä korotetussa lämpötilassa, joka on edullisesti noin 26 - noin 100 °C, kaikkein edullisimmin noin 30 - noin 80 °C.

10 Kuten edellä on esitetty, on olennaista estää kiinteän siirtymämetalliyhdisteen ja ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kontaktireaktion muodostuminen liian voimakkaaksi ja kiinteän siirtymämetallikatalyyttikomponentin hiukkasten hajoaminen. Keksinnön pääsuoritusmuodon mukaan tämä saadaan aikaan käyttämällä aktivoinnin ensimmäisessä vaiheessa öljyä. Lisäkeino öljyn reaktiota hidastavan tai tukahduttavan vaikutuksen vahvistamiseksi on käyttää alhaisia lämpötiloja. Täten mainitun
15 ensimmäisen vaiheen kontaktin aikana kiinteä siirtymämetalliyhdiste, ensimmäinen organoalumiiniyhdiste ja öljy saatetaan edullisesti kosketukseen ensin toistensa kanssa alennetussa lämpötilassa, joka on edullisemmin noin -20 - noin +20 °C, kaikkein edullisimmin noin 0 - noin +16 °C.

20 Kiinteän siirtymämetallikatalyyttikomponentin ja organoalumiinikatalyytin välisen reaktion voimakkuus riippuu myös niiden välisestä suhteesta. Edullisesti mainitun ensimmäisen vaiheen kontaktissa ensimmäinen organoalumiiniyhdiste (Al_1) ja kiinteä siirtymämetalliyhdiste (Tr) saatetaan kosketukseen keskenään öljyn läsnä ollessa, kun atomisuhde Al_1/Tr on noin 0,5 - noin 5, edullisesti noin 1 - noin 3. Yleensä Tr on titaani Ti. Lisäksi kontaktireaktio etenee tietyllä nopeudella, mikä
25 tarkoittaa sitä, että vaaditaan tietty aika, jotta saadaan haluttu saanto reaktiotuotetta, joka on yleensä pelkistynyttä titaanitetraakloridia. Edullisesti kiinteä siirtymämetalliyhdiste, ensimmäinen organoalumiiniyhdiste ja öljy saatetaan ensin kosketukseen niin pitkäksi aikaa, että mainitun ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen ja mainitun kiinteän siirtymämetalliyhdisteen reaktio on päättynyt, edullisemmin noin 10 min -
30 noin 60 h ajaksi ja kaikkein edullisimmin noin 10–24 h ajaksi.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan tämä vaihe suoritetaan panosvaiheena erillään polymerointiprosessista.

Kuten edellä on mainittu, vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen voi olla, mutta edullisesti se ei ole, läsnä ensimmäisen vaiheen kontaktissa. Kun vahaa, ras-

vaa, kiinteää parafiinia tai muuta sellaista ei ole aluksi läsnä mainitussa kontaktissa, se voidaan lisätä muodostuneeseen ensimmäiseen reaktioseokseen välittömästi ensimmäisen kontaktin jälkeen, tai se voidaan yhdistää myöhemmin toisen vaiheen organoalumiinikatalyytin kanssa tai lisätä yhdessä esipolymerointireagenssien kanssa. Edullisesti se lisätään välittömästi sen jälkeen, kun kiinteä siirtymämetalliyhdiste, ensimmäinen organoalumiiniyhdiste ja öljy on alussa saatettu reagoimaan keskenään. Täten kiinteä siirtymämetalliyhdiste, organoalumiiniyhdiste ja öljy, jotka on saatettu kosketukseen keskenään, saatetaan suoraan kosketukseen vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen kanssa, jolloin saadaan ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan vahaa, rasvaa, kiinteää parafiinia tai muuta sellaista käytetään sellaisenaan, kun se saatetaan kosketukseen ensimmäisen reaktioseoksen kanssa. Keksinnön erään toisen suoritusmuodon mukaan vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen lisätään mainitun vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen ja öljyn seoksena. Seoksen öljy on edullisesti samaa öljyä, jota käytettiin, kun kiinteä siirtymämetalliyhdiste ja organoalumiiniyhdiste saatettiin alussa kosketukseen keskenään.

Ensimmäisessä vaiheessa mainittu vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen on edullisesti korotetussa lämpötilassa, jolloin se on sulaa. Edullisemmin korotettu lämpötila on noin 60 - noin 160 °C, kaikkein edullisimmin noin 80 - noin 140 °C. Toisaalta ensimmäisen reaktioseoksen lämpötila on silloin, kun se saatetaan kosketukseen vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen kanssa, alle noin 60 °C, edullisesti alle noin 50 °C, kaikkein edullisimmin alle noin 40 °C.

Kun vain vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen lisätään suoraan ensimmäiseen reaktioseokseen, lisäyksen jälkeen lämpötila lasketaan edullisesti alle noin 30 °C:seen, edullisemmin alle noin 20 °C:seen ja kaikkein edullisimmin alle noin 15 °C:seen. Tämä lämpötilan alentaminen suoritetaan täten ensimmäisen vaiheen lopussa ennen kuin suoritetaan vaihe, jossa toisen vaiheen tuote saatetaan kosketukseen toisen organoalumiiniyhdisteen kanssa.

Mainitun aktivoinnin toisessa vaiheessa vahaa sisältämätön ensimmäinen reaktiotuote saatetaan kosketukseen toisen organoalumiiniyhdisteen kanssa. Jos vahaa sisältämätön ensimmäinen reaktiotuote saatetaan kosketukseen toisessa vaiheessa, mainittu vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen lisätään valinnaisesti jossakin myöhemmässä vaiheessa. Ensimmäinen reaktioseos saatetaan edullisesti kosketukseen sekä toisen organoalumiiniyhdisteen että ulkoisen elektronidonorin kanssa. Toisessa

vaiheessa voidaan lisätä muitakin katalyyttikomponentteja. Yleensä toisen vaiheen kosketukseen saattaminen suoritetaan esipolymerointireaktorissa, edullisesti juuri ennen varsinaisen esipolymerointireaktion aloittamista. Toinen aktivointivaihe suori-
 5 tetaan hyvin lyhyessä ajassa, edullisesti muutamassa minuutissa, kaikkein edullisim-
 min vain 1–3 minuutissa, jolloin koko polymerointiprosessin aika lyhenee.

Keksinnön mukainen katalyyttijärjestelmäkokonaisuus on edullisesti valmistettu menetelmän avulla, jonka ensimmäisessä aktivointivaiheessa seos, joka koostuu pää-
 asiassaa kiinteästä siirtymämetallikatalyyttiyhdisteestä ja öljystä, saatetaan ensin
 10 kosketukseen ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kanssa, jolloin saadaan ensim-
 mäinen reaktioseos. Tämän jälkeen ensimmäinen reaktioseos saatetaan kosketukseen
 vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen ja valinnaisesti jäljellä olevan
 öljyn kanssa, jolloin saadaan ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos. Tämän jäl-
 keen ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos saatetaan toisessa aktivointivaiheessa
 15 kosketukseen toisen organoalumiiniyhdisteen kanssa, jolloin saadaan toinen reaktio-
 seos. Lopuksi olefiiniesimonomeeri esipolymeroidaan ainakin toisen reaktioseoksen
 läsnä ollessa, jolloin saadaan mainitu esipolymerisaatti.

Jos käytetään öljyn ja vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen seosta,
 mainitun öljyn kokonaismäärän ja mainitun vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai
 muun sellaisen kokonaismäärän välinen painosuhte on sellainen, että niiden seok-
 20 sen viskositeetti 20–25 °C:ssa on noin 1 - noin 15 Pa s, edullisesti noin 4 - noin
 10 Pa s.

Mainitun ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al_1) ja mainitun toisen
 organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al_2) välinen atomisuhde Al_1/Al_2 on edullisesti
 noin 0,001 - noin 1, kaikkein edullisimmin noin 0,01 - noin 0,1. Lisäksi organo-
 25 alumiiniyhdisteiden kokonaismäärän alumiinin (Al) ja kiinteän siirtymämetalliyh-
 disteen siirtymämetallin (Tr) välinen atomisuhde riippuu siitä, käytetäänkö kata-
 lyyttijärjestelmää polymerointiin sellaisenaan vai yhdessä vielä yhden, kolmannen
 organoalumiiniyhdisteen kanssa. Joka tapauksessa kokonais-Al/Tr on edullisesti
 noin 10 - noin 1 000, kaikkein edullisimmin noin 50 - noin 500. Ulkoinen elektroni-
 30 donori toimii C_3 - α -olefiinien ja tätä korkeampien α -olefiinien polymeroinnin aikana
 stereosäätelyaineena. Alumiiniyhdisteiden kokonaismäärän alumiinin (Al) ja ulkoi-
 sen elektronidononin ED:n määrän atomisuhteen ja moolisuhteen välinen suhde on
 edullisesti noin 1 - noin 100, kaikkein edullisimmin noin 10 - noin 50.

Keksinnössä käytetään kiinteää siirtymämetalliyhdistettä. Keksinnön mukaisella
 35 kiinteällä siirtymämetalliyhdisteellä tarkoitetaan kiinteää katalyyttiä tai katalyytti-

komponenttia, joka sisältää siirtymämetalliyhdisteen, joka on katalyyttisesti aktiivinen olefiinien polymeroinnin aikana ja kiinteä ja/tai sidottu kiinteään kantajaan. Se on edullisesti valmistettu saattamalla ainakin magnesiumdikloridi tai sen kompleksi, titaanitetrakloridi ja sisäinen elektronidonori kosketukseen keskenään.

- 5 Jotta magnesiumdikloridi voisi toimia titaanitetrakloridin ja sisäisen elektronidonorin kantajana, sen pitää olla kemiallisesti aktiivisessa muodossa. Tämä tarkoittaa sitä, että patenttivaatimusten mukaisessa menetelmässä käytetyllä magnesiumdikloridilla pitää olla alhaisempi kiteisyys ja suurempi spesifinen pinta-ala kuin kaupallisella magnesiumdikloridilla.
- 10 Magnesiumdikloridi voidaan aktivoida mekaanisesti esim. kuivajauhamalla vedetöntä magnesiumdikloridia yhdessä sisäisen elektronidonorin kanssa. Tämän jälkeen kerajauhettu tuote lämpökäsitellään ylimäärällä titaanitetrakloridia, minkä jälkeen se pestään toistuvasti titaanitetrakloridilla ja/tai hiilivedyillä. Tyypillisesti tällaisten katalyyttikomponenttien spesifinen pinta-ala on suuri (50–300 m²/g) ja ne sisältävät
- 15 0,5–3 painoprosenttia titaania.

Magnesiumdikloridi aktivoidaan edullisesti kemiallisesti. Tämä voidaan suorittaa saattamalla magnesiumdikloridikompleksi kosketukseen sisäisen elektronidonorin ja titaanitetrakloridin kanssa, jolloin kompleksi muuttuu aktivoituksi magnesiumdikloridiksi, joka toimii elektronidonorin ja titaanitetrakloridin kantajana.

- 20 Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan mainittu magnesiumdikloridikompleksi on magnesiumdikloridin ja alkoholin kiinteä additiotuote, joka on kaavan (1) mukainen



- jossa n on 1–6 ja R on C₁-C₁₀-alkyyli. Edullisesti n on 2–4 ja R on C₁-C₃-alkyyli.
- 25 Kaikkein edullisimmin magnesiumdikloridin ja alkoholin kiinteä additiotuote, joka on kaavan (1) mukainen, on MgCl₂·3C₂H₅OH-kompleksi.

- Kaavan (1) mukainen magnesiumdikloridin ja alkoholin kiinteä additiotuote voidaan helposti valmistaa kuumentamalla ja sulattamalla magnesiumdikloridia ja alkoholia keskenään, dispergoimalla tai sumuttamalla sulate pieniksi pisaroiksi ja kiinteyttämällä pisarat saattamalla ne kosketukseen jäähtyneen väliaineen kanssa.
- 30

Sulatteen dispergointi pieniksi pisaroiksi voidaan tyypillisesti suorittaa kaatamalla sulate kuumaan silikoniöljyyn samalla sekoittaen, jolloin sulaneet pisarat muodosta-

vat silikoniöljyyn kuumen dispersion. Tämän jälkeen suoritetaan kiinteyttäminen kaatamalla kuuma dispersio kylmään nestemäiseen hiilivetyyn.

5 Sulate sumutetaan edullisesti paineistetun inertin kaasun avulla suulakkeen läpi tilaan, jossa on kylmää inerttiä kaasua, jolloin muodostuu pieniä pisaroita, jotka jäähmettyvät erittäin nopeasti. Tätä prosessia kutsutaan suihkukiteytykseksi.

10 Lopuksi mainittu jauhemainen kiinteä additiotuote saatetaan kosketukseen titaanitetrakloridin kanssa, joka osaltaan poistaa alkoholia ja altistaa magnesiumdikloridin pinnan aktivoituneet kohdat ja osaltaan koordinoituu aktivoituihin kohtiin, sekä sisäisen elektronidonoriin, joka myös koordinoituu aktivoituihin kohtiin. Tuloksena saadaan aktiivinen katalyyttikomponentti, joka sisältää magnesiumdikloridia, joka toimii koordinoituneen elektronidonoriin ja titaanitetrakloridin kantajana.

15 Kosketukseen saatettavaksi sisäiseksi elektronidonoriksi voidaan valita mikä tahansa orgaaninen yhdiste, joka sisältää elektronin luovuttavan atomin, kuten N:n, P:n, O:n ja S:n, joka on katalyyttisesti aktiivinen ja joka mahdollistaa stereospesifisen polymeroitumisen. Tähän tarkoitukseen tunnetaan lukuisia sopivia elektronidonoreita. Edullisesti sisäinen elektronidonori on karboksyylihapon C₁-C₁₄-alkyyliesteri. Tyyppillisiä tällaisia estereitä ovat alifaattisten dikarboksyylihappojen, kuten maleiinihapon, malonihapon ja sykloheksaanidikarboksyylihapon, C₁-C₁₄-alkyyliesterit, aromaattisten monokarboksyylihappojen, kuten substituotujen ja substituomattomien bentsoehappojen, C₁-C₁₄-alkyyliesterit ja aromaattisten dikarboksyylihappojen, edullisesti ftaalihapon, C₁-C₁₄-alkyyliesterit.

25 Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan kosketukseen saatettava sisäinen elektronidonori on karboksyylihapon C₄-C₁₄-alkyyliesteri, kuten aromaattisen karboksyylihapon C₄-C₁₄-alkyyliesteri. Edullisemmin sisäinen elektronidonori on dikarboksyylihapon di-C₄-C₁₄-alkyyliesteri. Kaikkein edullisimmin sisäinen elektronidonori on di-C₄-C₁₄-alkyyliiftalaatti, kuten dioktyyliiftalaatti DOP.

Keksinnön mukainen ensimmäisen organoalumiiniyhdiste on edullisesti kaavan (2) mukainen:



30 jossa R on C₁-C₁₂-alkyyli, X on halogeeni, m on 1 tai 2 ja 0 ≤ n ≤ (3m-1). Edullisesti se on trialkyyli-alumiini ja kaikkein edullisimmin trietyyli-alumiini TEA. Toinen organoalumiiniyhdiste voidaan valita vapaasti kokatalyyttinä toimivien organoalu-

miiniyhdisteiden joukosta. Toinen organoalumiiniyhdiste on kuitenkin edullisesti sama kuin mainittu ensimmäinen organoalumiiniyhdiste.

5 Keksinnön mukaisesti ensimmäinen reaktioseos voidaan saattaa kosketukseen mainitun toisen organoalumiinikatalyytin ja ulkoisen elektronidonorin kanssa. Elektronidonorit, jotka ovat osoittautuneet olevan itsessään erittäin stereospesifisiä, ovat kemiallisesti liian pysymättömiä, jotta ne voitaisiin lisätä suoraan magnesiumdikloridi/titaanitetrakloridireaktiovaiheessa. Tämän seurauksena on havaittu, että on edullista lisätä sisäistä elektronidonia (ks. edellä) $MgCl_2$:n kohtien miehittämiseksi ja korvata se tämän jälkeen ulkoisella elektronidonorilla.

10 Ulkoinen donori on eri kuin sisäinen donori, ja se valitaan edullisesti hydrokarbyylioksisilaaniyhdisteiden ja hydrokarbyylioksialkaaniyhdisteiden joukosta. Tyypilliset hydrokarbyylioksisilaaniyhdisteet ovat kaavan (3) mukaisia:



15 jossa R'' on α - tai β -haarautunut C_3 - C_{12} -hydrokarbyyli, R''' C_1 - C_{12} -hydrokarbyyli ja n on kokonaisluku 1-3.

20 Esimerkkejä hydrokarbyylioksisilaaniyhdisteistä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisesti ulkoisina elektronidonoreina, ovat erityisesti difenyylietoksisilaani, disyklopentyylidimetoksisilaani, disyklopentyylidietoksisilaani, syklopentyylimetyyldimetoksisilaani, syklopentyylimetyylidietoksisilaani, disykloheksyyldimetoksisilaani, disykloheksyyldietoksisilaani, sykloheksyylimetyyldimetoksisilaani, sykloheksyylimetyylidietoksisilaani, metyylifenyyldimetoksisilaani, difenyyldietoksisilaani, syklopentyylitrimetoksisilaani, fenyylietoksisilaani, syklopentyylitrietoksisilaani, fenyylietoksisilaani.

25 Kaikkein edullisimmin kaavan (3) mukainen alkoksisilaaniyhdiste on disyklopentyylidimetoksisilaani tai sykloheksyylimetyyldimetoksisilaani.

Edellä kuvatun aktivointivaiheen jälkeen suoritetaan esipolymerointi.

30 Esipolymeroinnissa esimonomeeri esipolymeroidaan ainakin mainitun toisen reaktioseoksen läsnä ollessa, jolloin saadaan esipolymerisaatti. Edullisesti ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen ja toisen organoalumiiniyhdisteen yhteenlasketun alumiinin ja siirtymämetallin (Tr) välinen atomisuhde Al_{1+2}/Tr on noin 1 - noin 10, kaikkein edullisimmin noin 3 - noin 8.

Esipolymeroinnissa mainitun olefiiniesimonomeerin määrä on edullisesti sellainen, että siinä saadun esipolymeerin ja mainitun kiinteän siirtymämetalliyhdisteen painosuhte on 1–10, kaikkein edullisimmin 1–5.

- 5 Käytettävä olefiiniesimonomeeri voi olla mikä tahansa sopiva olefiini, mutta edullisesti se on C₂-C₆-olefiini, edullisemmin eteeni tai propeeni, kaikkein edullisimmin eteeni. Esipolymerointi suoritetaan edullisesti lämpötilassa, joka on noin 5 - noin 40 °C, kaikkein edullisimmin lämpötilassa, joka on noin 10 - noin 30 °C.

- 10 Keksinnön mukaisesti aktiiviset komponentit käsitellään vahalla, rasvalla, kiinteällä parafiinilla tai muulla sellaisella. Edullisesti keksinnössä käytetään vahaa. Vaha on luonnollinen tai keinotekoinen kiinteä aine, joka on muovailtava tai plastinen 20 °C:ssa ja joka sulaa yli 40 °C:ssa ilman, että se hajoaa, ja se on ominaisuuksiltaan viskoosi tai vedettävissä langaksi, ja se on kiinteässä olomuodossa ollessaan kiillotettavissa alhaisessa paineessa. Edullisesti keksinnössä käytettävä vaha on alhaisen molekyylipainon omaava ja/tai ataktinen olefiinipolymeeri, edullisesti alhaisen molekyylipainon omaava (alle noin 10 000 g/mol) polyeteenivaha tai ataktinen polypropeenivaha.

- 20 Rasva on suihkutettavissa oleva kiinteä tai puolikiinteä viskoosi eloperäinen tuote, joka koostuu pääasiassa korkeampien rasvahappojen, joissa on parillinen määrä hiiliatomeita, glyseriiniestereiden seoksesta. Kiinteä parafiini on tyydyttynyt alifaattinen hiilivety tai tällaisten hiilivetyjen seos, joka ei muodosta herkästi kemiallisia sidoksia ja jonka jäähmepiste on 50–62 °C.

- 25 Keksinnön mukaisesti kiinteä siirtymämetallikomponentti ja organoalumiinikatalyytti saatetaan kosketukseen keskenään öljyn läsnä ollessa. Öljy on veteen liukenevaton aine, joka on nestemäinen huoneenlämmössä ja jonka höyrynpaine on suhteellisen alhainen, kuten mineraaliöljy, synteettinen öljy tai eloperäinen öljy. Keksinnön mukaisesti synteettinen öljy, joka on saatu oligomeroimalla dekeeniä, fraktioimalla tuote noin 30 hiiliatomia sisältäväksi ja hydraamalla, on edullinen. Tällainen tuote on Neste Oy:n 4 cSt PAO (polyalfaolefiini) -öljy. Muita sopivia öljyjä ovat esim. mineraaliöljy Technol 68, öljyt Fina Vesta A 180B ja Shellin Ondina Oil 68 sekä valkoöljy Technol 68. Sen oligomeerijakautuma on 85 % C₃₀:a, 13 % C₄₀:ää ja 2 % C₅₀:tä. Silikoniöljyjä ei suositella keksinnön tarkoituksiin.

- 30 Edellä kuvattua olefiinien polymerointia varten tarkoitettua katalyyttijärjestelmän lisäksi keksintö koskee edellä kuvattua menetelmää tämän tyyppisen katalyyttijärjestelmän valmistamiseksi.

Keksintö koskee edelleen menetelmää olefiinin polymeroimiseksi, jossa menetelmässä olefiini saatetaan kosketukseen edellä kuvatun tyyppisen katalyyttijärjestelmän kanssa. Tuloksena saadaan parannettu polyolefiini, jonka katalyyttijäännös on alhainen, prosessoitavuus hyvä ja hienoainesfraktio alhainen. Edullisesti mainittu olefiini on C₃-C₆-α-olefiini tai niiden seos, edullisemmin propeeni tai seos, joka sisältää propeenian ja alle 20 painoprosenttia eteeniä.

Keksinnön mukaista katalyyttijärjestelmää voidaan käyttää sellaisenaan mainitun olefiinin polymeroimiseen. Tämä tarkoittaa sitä, että organoalumiiniyhdiste(et) on lisätty käytännöllisesti katsoen kokonaan kahden tai useamman aktivointivaiheen aikana. Vaihtoehtoisesti vain osa organoalumiiniyhdisteen kokonaismäärästä on lisätty aktivoinnin aikana, jolloin kolmas organoalumiiniyhdiste lisätään saatettaessa olefiini kosketukseen patenttivaatimusten mukaisen katalyyttijärjestelmän kanssa. Kolmas organoalumiiniyhdiste on edullisesti sama kuin mainittu ensimmäinen ja/tai toinen organoalumiiniyhdiste. Patenttivaatimusten mukaisessa polymerointimenetelmässä atomisuhde Al/Tr, edullisesti Al/Ti, on edullisesti 40–1 000, kaikkein edullisimmin noin 50 - noin 500.

Keksinnön mukaisessa polymerointimenetelmässä polyolefiinin moolimassaa voidaan säädellä käyttämällä ketjunsiiirtoainetta, kuten vetyä. Edullisesti vety saatetaan kosketukseen mainitun katalyyttijärjestelmän ja mainitun olefiinin kanssa polymerointiolosuhteissa, edullisesti määränä, jonka avulla saadaan propeenipolymeeri, jonka sulavirta MFR₂ on 0,03–2 000 g / 10 min, edullisemmin 0,3–1 000 g / 10 min, kaikkein edullisimmin 1,0–400 g / 10 min.

Esimerkit

Esimerkki 1

Uuden järjestelmän ominaisuuksien testaamiseen käytettiin erittäin aktiivista katalyyttiä ja erittäin aktiivisia polymerointiolosuhteita.

Katalyytin käsittely, esiaktivointi

Ziegler-Natta-tyyppinen propeenipolymerointikatalyytti (joka on suomalaisen patentin nro 88047 mukainen) esiaktivointiin pienellä määrällä trietyylialumiinia (TEA) 100 dm³:n koetehdasmittakaavan reaktorissa. Katalyytin esiaktivoinnissa (500 g) kuivaa katalyyttiä syötettiin ensin polyalfaolefiiniin, PAO 4 st (31 dm³) (valmistaja: Neste Oyj) -öljyyn 30 °C:n lämpötilassa. Öljy/katalyyttiseos jäähdytettiin 10 °C:seen ja TEA, jonka Al/Ti-moolisuhde oli 1,5, lisättiin seokseen (katalyytin

titaanipitoisuus oli 2,0 painoprosenttia). Tunnin sekoittamisen jälkeen lämpötilaa nostettiin, ja seokseen lisättiin 18 dm³ White Protopet -rasvaa (valmistaja: Witco) 40 °C:ssa viskositeetin pitämiseksi alhaisena. Seos jäähdytettiin huoneenlämpöön ennen sen käyttöä polymerointiin. Katalyytin konsentraatio öljy-rasvaseoksessa oli
5 10 g/dm³.

Katalyytin syöttäminen ja esipolymerointi

Mainittu katalyytin ja viskoosin väliaineen seos syötettiin venttiilittömällä mäntäpumpulla suomalaisen patentin nro 94164 mukaisesti. Katalyytti saatettiin kosketukseen trietyylialumiinin (TEA) ja disyklopentyylidimetoksisilaanin (DCPDMS) kanssa
10 putkessa. Al/Ti-moolisuhde oli 250 mol/mol ja Al/D-moolisuhde 10. Katalyytin, kokatalyytin ja donorin välinen kontaktiaika oli 15 sekuntia.

Katalyytti huuhdeltiin propeenilla (15 kg/h) esipolymerointireaktoriin (CCSTR = kammioihin jaettu jatkuva sekoitustankkireaktori), johon myös TEA ja DCPDMS syötettiin. CCSTR-reaktori esitellään suomalaisessa patenttihakemuksessa nro
15 961152. Esipolymerointireaktiota käytettiin 55 barg paineessa ja 30 °C:n lämpötilassa.

Katalyytin keskimääräinen viipymäaika esipolymerointireaktorissa oli 8 minuuttia. TEA/Ti-moolisuhde pidettiin arvossa 250 ja moolisuhde arvossa 10.

Polymerointiolosuhteet

20 Kokeen aikana silmukkareaktorin polymerointiolosuhteet olivat seuraavat: reaktiolämpötila 70 °C, paine 40 barg, polymeerin viipymäaika 1,5 tuntia. Valmistetun PP-homopolymeerin ISO 1133:n (2,16 kg, 230 °C) mukaisesti mitattu MFR säädettiin välille 9–12 vedyn syötön avulla. Koe toistettiin esimerkissä 1b. Tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

25 Liukoinen ksyleeni (XS) -fraktio mitattiin ja laskettiin seuraavasti:

2,0 g polymeeriä liuotetaan 250 ml:aan p-ksyleeniä 135 °C:ssa samalla sekoittaen. 30 ± 2 minuutin kuluttua liuoksen annetaan jäähtyä 15 minuutin ajan ympäristön lämpötilaan, ja sen jälkeen sen annetaan asettua 30 minuutin ajan 25 ± 0,5 °C:ssa. Liuos suodatetaan suodatinpaperin avulla kahteen 100 ml:n pulloon.

30 Ensimmäisen 100 ml:n astian liuos haihdutetaan typpivirran avulla, ja jäännös kuivataan tyhjässä 90 °C:ssa vakiopainoon.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

m_0 = polymeerin määrä alussa (g)

m_1 = jäännöksen paino (g)

v_0 = tilavuus alussa (ml)

5 v_1 = analysoidun näytteen tilavuus (ml)

PS on ASTM 1921:n mukainen keskimääräinen hiukkaskoko. Vetomoduuli määritettiin ISO 527:n (1 mm / 1 min) mukaisesti. Aktiivisuus on laskettu katalyytin lisätyn määrän ja tunnin aikana saadun tuotteen määrän avulla (kg PP / h / g katalyyttiä / h).

10 Esimerkki 2

Meneteltiin muutoin samoin kuin esimerkissä 1, mutta tässä kokeessa käytettiin ositettua kokatalyyttiä ja donoria suomalaisen patenttihakemuksen nro FI 952175 mukaisesti. 10 painoprosenttia TEA:n kokonaismäärästä ja 10 painoprosenttia DCPDMS:n kokonaismäärästä syötettiin katalyytin aktivoimiseksi, ja jäljellä oleva
15 TEA ja DCPDMS syötettiin suoraan polymerointiin.

Koe toistettiin esimerkissä 2b. Tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

Vertailuesimerkki 3

Meneteltiin muutoin samoin kuin edellä, mutta tässä vertailukokeessa ei suoritettu
20 esiaktivointia. Konventionaalisen järjestelmän ominaisuuksien testaamiseksi käytettiin erittäin aktiivista katalyyttiä (joka oli suomalaisen patentin nro 88047 mukainen) ja polymerointijärjestelmää.

Katalyytin käsittely

Ziegler-Natta-tyyppinen propeenipolymerointikatalyytti sekoitettiin öljy-rasvaseokseen. Synteettisen öljyn (polyalfaolefiini, PAO 4 st) ja rasvan (White Protopet) seos,
25 jonka painosuhde oli 1,75/1 ja kokonaistilavuus 50 dm³, valmistettiin erikseen. Kuiva katalyytti (500 g) syötettiin hitaasti reaktoriin, ja seosta sekoitettiin puolen tunnin ajan 70 °C:n lämpötilassa, ja reaktori jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi. Katalyytin konsentraatio öljy-rasvaseoksessa oli 10 g/dm³.

Katalyytin syöttäminen ja esipolymerointi, polymerointi

30 Katalyytti syötettiin, esipolymeroitiin ja polymeroitiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Koe toistettiin esimerkissä 3b. Tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Esi- merkki	Kata- lyytin esiakt.	Al, Don ositettu	Hieno- aines <0,25 mm	Keskim. PS mm	XS paino- pros.	BD g/cm ³	Akt. kg/g kat.	MFR ₂ g/10 min.	Veto- moduu- li MPa
1a	kyllä	ei	9,3	1,24	1,8	0,4	44,3	12	nm
1b	kyllä	ei	10,7	1,192	1,9	0,39	44,3	11	1720
2a	kyllä	kyllä	12,0	1,192	1,90	0,42	48,6	13	nm
2b	kyllä	kyllä	10,6	1,212	1,90	0,42	47,1	12	1720
3a	ei	ei	25,4	0,791	1,80	0,40	33,5	9	nm
3b	ei	ei	22,7	0,772	1,60	0,40	33,8	9	1710

nm = ei määritetty

Patenttivaatimukset

- 1. Katalyyttijärjestelmä α -olefiinien polymerointia varten, jonka katalyytti valmistetaan menetelmällä, joka sisältää katalyytin aktivoinnin, johon kuuluu kiinteän siirtymämetalliyhdisteen saattaminen kosketukseen organoalumiiniyhdisteen kanssa, ja katalyytin esipolymeroinnin, johon kuuluu esimonomeerin polymerointi aktivoituneen katalyytin läsnä ollessa, **tunnettu** siitä, että katalyytin aktivointiin kuuluu ensimmäinen vaihe, jossa kiinteä siirtymämetalliyhdiste saatetaan kosketukseen ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen kanssa öljyn läsnä ollessa, jolloin saadaan ensimmäinen reaktioseos, ja toinen vaihe, jossa ensimmäinen reaktioseos saatetaan kosketukseen toisen organoalumiiniyhdisteen kanssa, jolloin saadaan toinen reaktioseos, ja toinen organoalumiiniyhdiste on sama tai erilainen kuin ensimmäinen organoalumiiniyhdiste.
- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa seos, joka koostuu pääasiassa mainitusta kiinteästä siirtymämetallikatalyyttikomponentista ja mainitusta öljystä, esiaktivoidaan mainitun ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen avulla.
- 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainitun kiinteän siirtymämetalliyhdisteen ja mainitun öljyn välinen painosuhte on 0,1–5, edullisesti 0,2–1, kaikkein edullisimmin 0,3–0,8.
- 4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainittu seos, joka koostuu pääasiassa mainitusta kiinteästä siirtymämetalliyhdisteestä ja mainitusta öljystä, on valmistettu kuumentamalla niitä keskenään korotetussa lämpötilassa, edullisesti noin 26 - noin 100 °C:n lämpötilassa, kaikkein edullisimmin noin 30 - noin 80 °C:n lämpötilassa.
- 5. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainittu siirtymämetalliyhdiste, mainittu organoalumiiniyhdiste ja mainittu öljy saatetaan ensin kosketukseen keskenään alennetussa lämpötilassa, edullisesti noin -20 - noin +20 °C:ssa, kaikkein edullisimmin noin 0 - noin +16 °C:ssa.
- 6. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainittu organoalumiiniyhdiste (Al₁) ja mainittu kiinteä siirtymämetalliyhdiste (Tr) saatetaan kosketukseen keske-



nään, kun läsnä on ainakin osa mainitusta öljystä, atomisuhteessa Al_1/Tr noin 0,5 - noin 5, edullisesti noin 1 - noin 3.

5 7. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainittu ensimmäinen reaktioseos saatetaan lisäksi kosketukseen vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen kanssa, jolloin saadaan ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa ensimmäisessä vaiheessa mainittu vaha, rasva, kiinteä parafiini tai muu sellainen lisätään sen sulamispistettä korkeammassa lämpötilassa.

10 9. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa toisessa vaiheessa mainittu ensimmäinen reaktioseos tai mainittu ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos lisäksi aktivoidaan mainitulla toisella organoalumiiniyhdisteellä.

15 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa toisessa vaiheessa mainittu ensimmäinen reaktioseos tai mainittu ensimmäinen, vahaa sisältävä reaktioseos saatetaan kosketukseen ulkoisen elektronidonorin kanssa.

20 11. Jonkin patenttivaatimuksista 7–10 mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun öljyn kokonaismäärän ja mainitun vahan, rasvan, kiinteän parafiinin tai muun sellaisen kokonaismäärän välinen painosuhte on sellainen, että niiden seoksen viskositeetti 20–25 °C:ssa on noin 1 - noin 15 Pa s, edullisesti noin 4 - noin 10 Pa s.

25 12. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al_1) ja mainitun toisen organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al_2) välinen atomisuhde Al_1/Al_2 on noin 0,001 - noin 1, edullisesti noin 0,01 - noin 0,1.

30 13. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että organoalumiiniyhdisteen kokonaismäärän alumiinin (Al) ja kiinteän siirtymämetalliyhdisteen siirtymämetallin (Tr) välinen atomisuhde Al/Tr on noin 10 - noin 1 000, edullisesti noin 50 - noin 500.

14. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu kiinteä siirtymämetalliyhdiste on valmistettu saattamalla

ainakin magnesiumdikloridi tai sen kompleksi, titaanitetrakloridi ja sisäinen elektronidonori kosketukseen keskenään.

- 5 15. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu ensimmäinen organoalumiiniyhdiste on kaavan (I) mukainen:



jossa R on C₁-C₁₂-alkyyli, X on halogeeni, m on 1 tai 2 ja 0 ≤ n ≤ (3m-1), ja edullisesti se on trialkyylialumiini, kaikkein edullisimmin trietyylialumiini TEA.

- 10 16. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu toinen organoalumiiniyhdiste on sama kuin mainittu ensimmäinen organoalumiiniyhdiste.

17. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että esipolymeroinnin aikana esimonomeeri polymeroidaan, kun läsnä on ainakin mainittua toista reaktioseosta, jolloin saadaan esipolymerisaatti.

- 15 18. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että esipolymeroinnin aikana mainitun toisen organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al₂) ja ensimmäisen organoalumiiniyhdisteen alumiinin (Al₁) summan ja mainitun kiinteän siirtymämetalliyhdisteen siirtymämetallin (Tr) välinen atomisuhde Al₁₊₂/Tr on noin 1 - noin 10, edullisesti noin 3 - noin 8.

- 20 19. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että esipolymeroinnin aikana mainittua olefiiniesimonomeeriä on läsnä sellainen määrä, että siitä saadun esipolymeerin ja mainitun kiinteän siirtymämetallikatalyyttiyhdisteen väliseksi painosuhteeksi saadaan 1-10, edullisesti 1-5.

- 25 20. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen katalyyttijärjestelmä, **tunnettu** siitä, että esipolymeroinnissa mainittu olefiinin esimonomeeri on eteeni.

21. Menetelmä olefiinin polymeroimiseksi, **tunnettu** siitä, että α-olefiini saatetaan kosketukseen jonkin patenttivaatimuksista 1-20 mukaisen katalyyttijärjestelmän kanssa.

- 30 22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu α-olefiini on C₃-C₆-α-olefiini tai sen seos, edullisesti propeeni tai seos, joka sisältää propeenaa ja alle 20 painoprosenttia eteeniä.

23. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu α -olefiini kopolymeroidaan jonkin toisen α -olefiinimonomeerin tai eteenin kanssa.
24. Patenttivaatimuksen 21, 22 tai 23 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että olefiini saatetaan kosketukseen kolmannen organoalumiiniyhdisteen kanssa.
25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kolmas organoalumiiniyhdiste on sama kuin mainittu ensimmäinen ja/tai toinen organoalumiiniyhdiste.
26. Patenttivaatimuksen 24 tai 25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alumiinin (Al) kokonaismäärä on sellainen, että atomisuhde Al/Tr on 40–1 000, edullisesti noin 50 - noin 500.
27. Jonkin patenttivaatimuksista 21–26 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vety saatetaan kosketukseen mainitun katalyyttijärjestelmän ja mainitun olefiinin kanssa polymerointiolosuhteissa, edullisesti sellaisena määränä, että saadaan propenipolymeeri, jonka sulavirta MFR₂ on 0,3–2 000 g / 10 min, edullisemmin 0,3–1 000 g / 10 min, kaikkein edullisimmin 1,0–400 g / 10 min.

Patentkrav

1. Katalysatorsystem för polymerisation av α -olefiner, varvid katalysatorn är framställd enligt ett förfarande innehållande aktivering av en katalysator där en fast övergångsmetallförening bringas i kontakt med en organoaluminiumförening, och prepolymerisation av en katalysator där en premonomer polymeriseras i närvaro av den aktiverade katalysatorn, **kännetecknat** av att aktiveringen av katalysatorn innefattar ett första steg i vilket en fast övergångsmetallförening bringas i kontakt med en första organoaluminiumförening i närvaro av en olja, varvid erhålls en första reaktionsblandning, och ett andra steg i vilket den första reaktionsblandningen bringas i kontakt med en andra organoaluminiumförening, varvid erhålls en andra reaktionsblandning, och den andra organoaluminiumföreningen är lik eller olik den första organoaluminiumföreningen.
2. Katalysatorsystem enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget en blandning, som innefattar väsentligen den nämnda fasta övergångsmetallkatalysatorn och den nämnda oljan proaktiveras med den nämnda första organoaluminiumföreningen.

3. Katalysatorsystem enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget viktförhållandet mellan den nämnda fasta övergångsmetallföreningen och den nämnda oljan är 0,1–5, fördelaktigt 0,2–1, fördelaktigast 0,3–0,8.
- 5 4. Katalysatorsystem enligt patentkrav 2 eller 3, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget den nämnda blandningen, som innefattar väsentligen den nämnda fasta övergångsmetallföreningen och den nämnda oljan, är framställd genom att upphetta dem tillsammans vid en förhöjd temperatur, fördelaktigt vid en temperatur av cirka 26 - cirka 100 °C, fördelaktigast vid en temperatur av cirka 30 -
10 cirka 80 °C.
5. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående kraven, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget den nämnda fasta övergångsmetallföreningen, den nämnda organoaluminiumföreningen och den nämnda oljan bringas i prekontakt med varandra vid en reducerad temperatur, fördelaktigt vid en temperatur av cirka
15 -20 - cirka +20 °C, fördelaktigast vid en temperatur av cirka 0 - cirka +16 °C.
6. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget den nämnda organoaluminiumföreningen (Al_1) och den nämnda fasta övergångsmetallföreningen (Tr) bringas i kontakt med varandra vid närvaro av åtminstone en del av den nämnda oljan i atomförhållandet av Al_1/Tr
20 av cirka 0,5 cirka 5, fördelaktigt cirka 1 - cirka 3.
7. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget den nämnda första reaktionsblandning bringas i kontakt även med ett vax, ett fett, ett fast paraffin eller dylikt, varvid erhålls en första, vaxinnehållande reaktionsblandning.
- 25 8. Katalysatorsystem enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att i det nämnda första steget det nämnda vaxet, fettet, fasta paraffinet eller dylikt tillsätts vid en högre temperatur än dess smältpunkt.
9. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i det nämnda andra steget den nämnda första reaktionsblandningen eller den
30 nämnda första, vaxinnehållande reaktionsblandningen aktiveras även med den nämnda andra organoaluminiumföreningen.

10. Katalysatorsystem enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att i det nämnda andra steget den nämnda första reaktionsblandningen eller den nämnda, vaxinnehållande första reaktionsblandningen bringas i kontakt med en yttre elektrondonor.

5 11. Katalysatorsystem enligt något av patentkraven 7-10, **kännetecknat** av att viktförhållandet mellan totalmängden av den nämnda oljan och totalmängden av det nämnda vaxet, fettet, fasta paraffinet eller dylikt är sådan, att viskositeten av deras blandning vid 20-25 °C är cirka 1 - cirka 15 Pa s, fördelaktigt cirka 4 - cirka 10 Pa s.

10 12. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att atomförhållandet Al_1/Al_2 mellan aluminium (Al_1) av den nämnda första organoaluminiumföreningen och aluminium (Al_2) av den nämnda andra organoaluminiumföreningen är cirka 0,001 - cirka 1, fördelaktigt cirka 0,01 - cirka 0,1.

15 13. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att atomförhållandet Al/Tr mellan aluminium (Al) av totalmängden av organoaluminiumföreningen och övergångsmetallen (Tr) av den fasta övergångsmetallföreningen är cirka 10 - cirka 1000, fördelaktigt cirka 50 - cirka 500.

20 14. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående krav, **kännetecknat** av att den nämnda fasta övergångsmetallföreningen är framställd genom att bringa åtminstone magnesiumdiklorid eller dess komplex, titaniumtetraklorid och en inre elektrondonor i kontakt med varandra.

15 15. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att nämnda första organoaluminiumförening uppvisar formeln (1):



25 i vilket R är en C_1 - C_{12} -alkyl, X är en halogen, m är 1 eller 2 och $0 \leq n \leq (3m-1)$, och fördelaktigt är det ett trialkylaluminium, mest fördelaktigt trietylaluminium TEA.

30 16. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att den nämnda andra organoaluminiumföreningen är samma som den nämnda första organoaluminiumföreningen.

30 17. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i prepolymerisation premonomeren polymeriseras vid närvaro av åtminstone den nämnda andra reaktionsblandningen, varvid erhålls en prepolymerisat.

18. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i prepolymerisation atomförhållandet Al_{1+2}/Tr mellan summan av aluminium (Al_2) av den nämnda andra organoaluminiumföreningen och aluminium (Al_1) av den första organoaluminiumföreningen och övergångsmetallen (Tr) av den nämnda fasta
5 övergångsmetallföreningen är cirka 1 - cirka 10, fördelaktigt cirka 3 - cirka 8.
19. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i prepolymerisation mängden av den nämnda olefinpremonomeren är sådan att viktförhållandet mellan prepolymeren som erhållits därav och den nämnda fasta övergångsmetallkatalysatorföreningen är 1-10, fördelaktigt 1-5.
- 10 20. Katalysatorsystem enligt något av de ovanstående patentkraven, **kännetecknat** av att i prepolymerisation den nämnda premonomeren av en olefin är eten.
21. Förfarande för polymerisation av en olefin, **kännetecknat** av att en α -olefin bringas i kontakt med ett katalysatorsystem enligt något av patentkraven 1-20.
- 15 22. Förfarande enligt patentkrav 21, **kännetecknat** av att den nämnda α -olefinen är en C_3 - C_6 - α -olefin eller en blandning därav, fördelaktigt propen eller en blandning som innehåller propen och mindre än 20 viktprocent av eten.
23. Förfarande enligt patentkrav 21 eller 22, **kännetecknat** av att den nämnda α -olefinen är kopolymeriserad med en annan α -olefinmonomer eller eten.
- 20 24. Förfarande enligt patentkrav 21, 22 eller 23, **kännetecknat** av att olefinen bringas i kontakt med en tredje organoaluminiumförening.
- 25 25. Förfarande enligt patentkrav 24, **kännetecknat** av att den tredje organoaluminiumföreningen är samma som den nämnda första och/eller andra organoaluminiumföreningen.
26. Förfarande enligt patentkrav 24 eller 25, **kännetecknat** av att totalmängden av aluminium (Al) är sådan att atomförhållandet Al/Tr är 40-1000, fördelaktigt cirka 50 - cirka 500.
- 30 27. Förfarande enligt något av de ovanstående patentkraven 21-26, **kännetecknat** av att väte bringas i kontakt med det nämnda katalysatorsystemet och den nämnda olefinen vid polymeriserande förhållanden, fördelaktigt i en mängd att det erhålls en propenpolymer som uppvisar ett smältflöde MFR_2 av 0,3-2000 g / 10 min, fördelaktigare 0,3-1000 g / 10 min, fördelaktigast 1,0-400 g / 10 min.



Missing part