(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 955531 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 955531

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 4/02
C08F 4/69
C08F 4/78
C08F 10/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.05.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.11.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.01.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **10.05.1994 PCT/EP1994/001514**

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

17.05.1993 BE 9300508

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Delerth, Helmut,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Koch, Benoit,** Hannut, BELGIA, (BE)
3 • **Rulmont, André,** Liege, BELGIA, (BE)
4 • **Wijzen, Fabienne,** Ayeneux, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä katalyyttikantajan valmistamiseksi, katalyytti olefiinipolym erisointia varten ja menetelmä olefiinien polymerisoimiseksi mainitull a katalyytillä

Förfarande för framställning av en katalytbärare, katalyt för olefinpo lymerisation och förfarande för polymerisering av olefiner med nämnda katalyt

Menetelmä katalyyttikantajan valmistamiseksi, katalyytti olefiinipolymerisointia varten ja menetelmä olefiinien polymerisoimiseksi mainitulla katalyytillä

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää katalysaattorituen valmistamiseksi, joka sisältää piitä ja vähintään yhtä aineosaa, joka valitaan alumiinista ja aluminiumfosfaattista. Se koskee lisäksi katalysaattoreita olefiinien polymerointiin, jotka katalysaattorit sisältävät kromia tällaisella tuella, sekä näiden katalysaattorien käyttöä olefiinien polymeroinnissa.

Tunnetaan oksidiseoksista koostuvia tukia, jotka ovat käyttökelpoisia hiilivetyjen konversiossa. Esimerkiksi FR-patenttihakemusjulkaisussa 2 315 997 julkistetaan menetelmä tukien valmistamiseksi, jotka käsittävät alumiinia ja aluminiumfosfaattia, jonka menetelmän mukaan aluminiumalkoholaatti saatetaan reagoimaan fosfaatti-ioneja sisältävän vesiliuoksen kanssa, tuki otetaan talteen ja kalsinoidaan.

EP-patenttihakemusjulkaisussa 283 815 julkistetaan menetelmä koostumuksen valmistamiseksi, joka sisältää alumiinia pääasiallisena aineosana ja piitä, jolloin menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

(a) sekoitetaan ensimmäinen määrä aluminiumsuolan vesiliuosta (I) ensimmäiseen määrään alkalimetallialuminaatin vesiliuosta (II) alumiinihydrogeelin suspension saamiseksi, joka saostuu pH:ssa 8 - 10;

(b) tähän lisätään toinen määrä liuosta (I) pH:n 2 - 4 saamiseksi;

(c) tähän lisätään toinen määrä liuosta (II) pH:n 8 - 10 saamiseksi;

(d) toistetaan vähintään yhteen kertaan vaiheet (b) ja (c);

(e) suspensioon lisätään alkalimetallisilikaatin vesiliuosta alumiini-piihydrogeelisuspension saamiseksi;

(f) hydrogeeli erotetaan suspensiosta;

(g) näin saadusta hydrogeelistä poistetaan vesi kuumentamalla.

Menetelmä voi käsittää lisävaiheita ja etenkin vaiheen, jossa kohdassa (g) saatu koostumus impregnoidaan liuoksella, joka sisältää fosforiyhdistettä, mitä seuraavat kuumentamisvaiheet.

GB-patenttihakemusjulkaisun 2 090 158 esimerkissä IA kuvataan menetelmää katalysaattorituen valmistamiseksi, joka tuki koostuu piistä ja aluminiumfosfaatista, jolloin menetelmän mukaan valmistetaan liuos, joka sisältää isopropanolia, vettä, fosforihappoa, piietylaattia ja rikkihappoa, siihen lisätään aluminiumnitraattia, fosforamidihappoa ja krominitraattia, ja siihen lisätään ammoniumhydroksidia kogeelittymisen saamiseksi.

Tämän tunnetun tuen heterogeenisyysaste on korkea ja se kiteytyy siksi hyvin nopeasti kohdistettaessa siihen kalsinointi yli 700 °C:n lämpötiloissa. Toisaalta tässä tuessa eivät yhdisty samanaikaisesti korkea spesifinen pinta ja korkea huokostilavuus. Tästä seuraa, että tällä tunnetulla tuella ei ole mahdollista valmistaa kromipohjaisia katalysaattoreita olefiinien polymerointiin, joilla katalysaattoreilla olisi samalla kertaa korkea katalyyttinen aktiivisuus, matala polymeroinnin indusointiaikajakso ja hyvä vetyvaste. Lisäksi sillä ei ole mahdollista saada polyolefiineja, joilla olisi molekyylimassajakauma, joka on moduloitavissa keskimääräisen suuren jakauman ja hyvin suuren jakauman välillä tietyllä juoksevuusindeksillä, ja se johtaa yleensä merkittävään oligomeerien muodostumiseen.

Keksintö korjaa nämä haitat antaessaan käyttöön uuden menetelmän, jolla on mahdollista saada tuki, joka on rakenteeltaan homogeeninen ja amorfinen, joka vastustaa kiteytymistä, jolla on samanaikaisesti korkea huokostilavuus ja korkea spesifinen pinta ja joka käytettäessä sitä

kromipohjaisena katalysaattoritukena olefiinien polymeroinnissa antaa tälle kokonaiskatalysaattorille seuraavat edut:

- korkea katalyyttinen aktiivisuus myös kokatalysaattorin puuttuessa,
- matala polymerisaation indusointiaikajakso, jopa nolla,
- hyvä vetyvaste,

jolloin tällä katalysaattorilla voidaan saada polyolefiineja, joilla on:

- moduloitava molekyylimassajakauma keskimääräisen korkean jakauman ja hyvin korkean jakauman välillä tietyllä juoksevuusindeksillä ja
- matala osuus oligomeerejä.

Siten keksintö koskee menetelmää katalysaattorituen valmistamiseksi, joka sisältää piitä ja vähintään yhtä aineosaa, joka valitaan alumiinista ja aluminumfosfaattista, jolloin menetelmän mukaan ensimmäisessä vaiheessa sekoitetaan alkoholia, vettä, piialkoholaattia ja happoa sellaisina määrinä, että moolisuhde vesi/pii on 2 - 50, jolloin ensimmäinen vaihe suoritetaan happamassa pH:ssa ja se käsittää yhtäältä veden, hapon, piialkoholaatin ja alkoholin lisäämisen lämpötilan ollessa lisäämisen aikana pienempi tai yhtä kuin 30 °C, ja toisaalta näin saadun hydrolyysiympäristön kypsyttämisen lämpötilassa, joka on vähintään yhtä kuin 20 °C ja matalampi kuin ympäristön kiehumispiste siten, että korvataan ainakin osa piialkoholaatin alkoksiryhmistä hydroksiryhmillä ilman, että tapahtuu piin geelittymistä tai saostumista, näin saatuun hydrolyysiympäristöön lisätään toisessa vaiheessa aluminiumyhdisteen hapanta liuosta ja/tai fosfaatti-ionilähdeliuosta, ja kolmannessa vaiheessa geelitysainetta prekursorigeelin muodostamiseksi, minkä jälkeen prekursorigeeli pestään vedellä ja sitten orgaanisella nesteellä, otetaan talteen geelin suspensio orgaanisessa nesteessä, minkä

jälkeen suspensiota kuivataan, kunnes saadaan jauhe, ja jauhe kalsinoidaan; keksinnön mukaan kuivaus suoritetaan atomisoinnilla.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ensimmäisessä vaiheessa käytetty piialkoholaatti voi olla mikä tahansa yhdiste, jossa pii on sitoutunut vähintään yhteen alkoksiryhmään, kuten aromaattinen alkoksi tai alifaattinen, lineaarinen, haarautunut tai syklinen alkoksi, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, ei-substituoitu tai substituoitu. Alkoksiryhmät käsittävät tavallisesti 1 - 20 hiiliatomia. Piialkoholaatit, jotka käsittävät alifaattista tyyppiä olevia alkoksiryhmiä, ovat erityisesti suositeltuja; ne, jotka käsittävät tyydyttynyttä, ei-substituoitua alifaattista tyyppiä olevia alkoksiryhmiä, ovat edullisia, kuten esimerkiksi ryhmät metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyli ja isobutyyli. Piialkoholaatteja, jotka soveltuvat hyvin, ovat piitetraetylaatti, -tetrametylaatti ja -tetraisopropylaatti. Aivan erityisen edullinen on piitetraetylaatti. Voidaan luonnollisesti käyttää useampia piialkoholaatteja keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ensimmäisessä vaiheessa käytetyn alkoholin tehtävänä on liuottaa piialkoholaatti. Periaatteessa mikä tahansa alkoholi, joka liuottaa piialkoholaatin ja joka sekoittuu veteen, voi tulla kyseeseen. Näin voidaan käyttää alkoholia, jonka hiilivetyryhmä voi olla tyydyttynyt, tyydyttymätön, aromaattinen tai alifaattinen, lineaarinen tai syklinen, ei-substituoitu tai substituoitu osittain tai kokonaan. Lineaariset alifaattiset alkoholit ovat edullisia. Esimerkkeinä voidaan mainita etanoli, isopropanoli ja metanoli. Etanoli on aivan erityisen edullinen. Itsestään selvää on, että voidaan käyttää samanaikaisesti useampia alkoholeja keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa.

Edullisesti käytetään alkoholia, jonka hiilivetyryhmä vastaa käytetyn piialkoholaatin alkoksiryhmän vastaavaa.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa käytetyn alkoholin määrän on oltava riittävä mahdollistamaan piialkoholaatin täydellinen liukeneminen, ja se riippuu siten valituista piialkoholaatista ja alkoholista, piialkoholaatin liukoisuudesta alkoholiin ja lämpötilasta, jossa ensimmäinen vaihe suoritetaan. Käytännössä ei ole mielekästä käyttää määrää, joka on hyvin paljon suurempi kuin tarvittava minimimäärä, koska suuri ylimäärä toisi mukanaan ensimmäisestä vaiheesta saadun seoksen tarpeettoman laimenemisen, mitä on vältettävä.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisen vaiheen päämääränä on (a) hydrolysoida osittain piialkoholaatti veden läsnä ollessa, ja (b) kondensoida osittain hydrolysoitu piialkoholaatti seuraavien reaktioiden mukaan:

(a) $Si(O\text{-}R)_4 + x\ H_2O \rightarrow Si(OH)_x(O\text{-}R)_{4-x} + x\ R\text{-}OH$

(b) $2\ Si(OH)_x(O\text{-}R)_{4-x} \rightarrow O\text{-}[Si(OH)_{x-1}(O\text{-}R)_{4-x}]_2 + H_2O$

tai

$2\ Si(OH)_x(O\text{-}R)_{4-x} \rightarrow [Si(OH)_x(O\text{-}R)_{3-x}]\text{-}O\text{-}[Si(OH)_{x-1}(O\text{-}R)_{4-x}] + R\text{-}OH$

joissa R on hiilivetyradikaali, joka voi olla aromaattinen tai alifaattinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, lineaarinen, haarautunut tai syklinen ja voi mahdollisesti olla erilainen neljässä (O-R)-ryhmässä, ja x on luku, joka on suurempi kuin 0 ja pienempi kuin 4, edullisesti 0,1 - 3,9. Ensimmäisessä vaiheessa käytetään sellaista määrää vettä, että moolisuhde tämän vesimäärän ja käytetyn piialkoholaattimäärän välillä on 2 - 50. Edullisesti tämä moolisuhde on 2 - 20, erityisemmin 8 - 12, esimerkiksi noin 10.

Seuraavassa ilmaisun "hydrolysoitu ja kondensoitu piialkoholaatti" tarkoitetaan merkitsevän yhdisteitä

$O-[Si(OH)_{x-1}(O-R)_{4-x}]_2$ ja $[Si(OH)_x(O-R)_{3-x}]-O-[Si(OH)_{x-1}(O-R)_{4-x}]$ edellä määritellyn mukaisesti.

Eräs keksinnön mukaisen menetelmän oleellisista erityispiirteistä on hydrolyysin ensimmäisessä vaiheessa sellaisten suoritusolosuhteiden yhdistelmä, että vältetään kokonaisuudessaan piin saostuminen tai geelittyminen hydrolyysiympäristössä. Tässä tarkoituksessa seos ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan määrätyissä olosuhteissa mitä tulee hydrolyysiympäristön pH:hon ja lämpötilaan, käytettyjen vesi- ja piialkoholaattimäärien moolisuhteeseen ja tapaan, jolla reagoivat aineet sekoitetaan. Hydrolyysiympäristön tarkoitetaan merkitsevän väliainetta, joka saadaan, kun vesi, happo, piialkoholaatti ja alkoholi on sekoitettu. Tässä tarkoituksessa keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa hydrolyysiympäristön pH on hapan. Yleensä pH on alle 3, edullisesti 0,5 - 2,5, esimerkiksi noin yhtä kuin 1. Ensimmäisessä vaiheessa käytetty happo voi olla luonteeltaan epäorgaaninen tai orgaaninen. Edullisesti se valitaan veteen sekoittuvista hapoista, joiden anioni on helposti poistettavissa prekursorigeelin myöhemmässä käsittelyssä. Kyseessä voivat olla esimerkiksi kloorivety-, typpi-, fosfori- tai rikkihappo. Edullisesti käytetään kloorivetyhappoa tai typpihappoa. Kloorivetyhappo sopii erityisen hyvin. Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa voidaan mahdollisesti käyttää useampia happoja. Hapon määrän on oltava riittävä happaman pH:n ylläpitämiseksi ensimmäisen vaiheen koko keston ajan. Hapon määrä riippuu siten käytetyn hapon happamuusasteesta sekä muista reagoivista aineista ja lämpötilasta, jossa ensimmäinen vaihe suoritetaan. Ei ole mielekästä käyttää liian suurta happomäärää, jotta prekursorigeelin myöhemmässä käsittelyvaiheessa ei tarvitsisi poistaa happoylimäärää tai sen johdannaisia.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa reagoivien aineiden sekoittaminen kontrolloidusti

on tärkeää, jotta vältettäisiin piin saostuminen tai geelittyminen ja jotta vältettäisiin seoksen kuumeneminen. Tässä tarkoituksessa reagoivat aineet voidaan sekoittaa millä tahansa tunnetulla tyydyttävällä tavalla, jolloin kuitenkin lämpötila reagoivien aineiden lisäämisen aikana voi maksimissaan olla yhtä kuin 30 °C ja piin saostumista tai geelittymistä ei saa tapahtua. Edullisesti seos valmistetaan lisäämällä veden ja hapon käsittävä esiseos esiseokseen, joka sisältää piialkoholaatin ja alkoholin. Tämä voidaan suorittaa lisäämällä vesi/happoesiseos esiseokseen alkoholi/piialkoholaatti. Toisen menetelmän mukaan esiseos alkoholi/piialkoholaatti lisätään vesi/happoesiseokseen. Hyviä tuloksia saadaan lisäämällä yksi esiseoksista tipoittain toiseen esiseokseen, jota sekoitetaan. Erityisen tyydyttäviä tuloksia saadaan lisäämällä esiseos vesi/happo tipoittain ja samalla sekoittaen esiseokseen alkoholi/piialkoholaatti.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa lämpötila pidetään reagoivien aineiden lisäämisen aikana alle 30 °C:ssa, edullisesti alle 20 °C:ssa, tyypillisesti noin 10 °C:ssa, jolloin lämpötiloja yli 0 °C suositellaan; sitten hydrolyysiympäristöä kypsytetään lämpötilassa, joka on vähintään yhtä kuin 20 °C ja alle ympäristön kiehumislämpötila, esimerkiksi 30 - 100 °C, jolloin lämpötilat 40 - 80 °C ovat tavallisimpia ja lämpötiloja 50 - 70 °C suositellaan. Edullisesti hydrolyysiympäristön kypsyttäminen suoritetaan lämpötilassa, joka on korkeampi kuin reagoivien aineiden lisäyslämpötila.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa kypsyttämisen tehtävänä on mahdollistaa piialkoholaatin hydrolyysi ja progressiivinen kondensoituminen edellä määriteltyjen reaktioiden mukaan. Kaiken muun pysyessä ennallaan alkoholaatin hydrolyysitaso on sitä korkeampi (luku x on sitä suurempi) mitä pitempi on kypsyttämisen kesto. Kypsyttämisen keston on siten oltava riit-

tävä, jotta edellä kuvatun mukainen hydrolyysireaktio tapahtuisi; sen on kuitenkin oltava lyhyempi kuin aika, joka tarvitaan, jotta tapahtuisi piin geelittyminen tai saostuminen. Kypsyttämisen optimaalinen kesto riippuu hydrolyysiympäristön pH:sta, hydrolyysiympäristön sisältämien reagoivien aineiden luonteesta ja lämpötilasta, ja se voi vaihdella muutamasta minuutista useampaan kymmeneen tuntiin. Yleensä ottaen kesto ei ylitä 24 tuntia. Edullisesti kesto on 0,5 - 3 tuntia.

Keksinnön mukaisen menetelmän erityisen edullisessa suoritusmuodossa ensimmäisessä vaiheessa käytetään lisäksi titaanialkoholaattia. Titaanialkoholaatti voi olla esimerkiksi yhdiste, jossa titaani on sitoutunut vähintään yhteen alkoksiryhmään, kuten alkoksiin, joka on aromaattinen tai alifaattinen, lineaarinen, haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, ei-substituoitu tai substituoitu. Alkoksiryhmät käsittävät tavallisesti 1 - 20 hiiliatomia. Titaanialkoholaatti on edullisesti liukoinen hydrolyysiympäristöön. Titaaniasetyyliasetonaatti soveltuu erityisen hyvin. Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa voidaan luonnollisesti käyttää useampia titaanialkoholaatteja. Titaanialkoholaattia voidaan mahdollisesti käyttää liuoksena nestemäisessä hiilivedyssä. Alkoholit sopivat hyvin.

Tässä suoritusmuodossa käytetty titaanialkoholaatin määrä on yleensä sellainen, että titaania on läsnä prekursorigeelissä suhteessa, joka on 0,05 - 20 paino-%, edullisesti 0,1 - 15 paino-%, erityisemmin 0,5 - 10 paino-% titaania laskettuna prekursorigeelin kiinteän fraktion kokonaispainosta.

Tässä suoritusmuodossa titaanialkoholaattia voidaan käyttää ensimmäisen vaiheen minä tahansa ajankohtana. Titaanialkoholaatti voidaan esimerkiksi lisätä veden ja hapon käsittävään esiseokseen tai piialkoholaatin ja alkoholin sisältävään esiseokseen. Muunnoksena titaanialkoho-

laatti voidaan lisätä hydrolyysiympäristöön, joka saadaan veden, hapon, piialkoholaatin ja alkoholin sekoituksen jälkeen, ennen kypsyttämistä, sen aikana tai jälkeen. Hyviä tuloksia saadaan, kun titaanialkoholaatti lisätään kypsyttämisen aikana. Suositellaan titaanialkoholaatin lisäämistä kypsyttämisen ensimmäisen osan jälkeen, joka on edullisesti 40 - 60 %, esimerkiksi noin 50 %, kypsyttämisen kokonaiskestosta, jolloin jälkimmäinen osa suoritetaan titaanialkoholaatin lisäämisen jälkeen.

Tämä suoritusmuoto osoittautuu erityisen edulliseksi haluttaessa sisällyttää titaania prekursorigeeliin korkea määrä, joka voi olla aina 20 paino-% prekursorigeelin kiinteän fraktion kokonaispainosta, jolloin kaiken aikaa vältetään, että myöhemmässä vaiheessa muodostuisi kiteisiä titaanidioksidiagglomeraatteja "anataasin" tai "rutiilin" muodossa.

Keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa käytetty aluminiumyhdiste voi olla mikä tahansa aluminiumyhdiste, joka on liukoinen toisessa vaiheessa käytettyyn happoliuokseen ja voi geelittyä geelitysaineen vaikutuksesta. Erityisen suositeltavia ovat alumiinin epäorgaaniset suolat ja aluminiumalkoholaatit. Aluminiumalkoholaateista käytetään tavallisesti niitä, joissa alumiini on sitoutunut vähintään yhteen alkoksiryhmään. Aluminiumalkoholaateista niitä, jotka sisältävät alifaattisia ryhmiä, suositellaan erityisesti; edullisia ovat ne, jotka sisältävät alifaattisia, lineaarisia, tyydyttyneitä, eisubstituoituja ryhmiä, kuten esimerkiksi ryhmät metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyli ja isobutyyli. Edullisesti käytetään aluminiumalkoholaattia, jonka alkoksiryhmät sisältävät 1 - 20 hiiliatomia. Erityisen hyvin soveltuvat ne aluminiumalkoholaatit, joiden alkoksiryhmä vastaa käytetyn piialkoholaatin vastaavaa.

Tyydyttäviä tuloksia saadaan alumiinin epäorgaanisilla suoloilla. Alumiinin epäorgaanisista suoloista erityisen edullisia ovat aluminiumnitraatti ja -kloridi.

Keksinnön mukaisen menetelmän erityisessä suoritusmuodossa, jossa käytetään aluminiumalkoholaattia aluminiumyhdisteenä, tätä käytetään vähintään osittain keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa, edullisesti tarvittaessa esiseoksessa alkoholi/piialkoholaatti. Aluminiumalkoholaatti voidaan samoin lisätä ensimmäisen vaiheen jälkeen, kypsyttämisen jälkeen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä fosfaatti-ionien lähteellä tarkoitetaan mitä tahansa yhdistettä, joka on liukoinen toisessa vaiheessa käytettyyn liuokseen ja joka pystyy muodostamaan siinä fosfaatti-ioneja. Erityisen suositeltavia ovat epäorgaaniset fosfaattisuolat [esimerkiksi monokalsiumfosfaatti, jonka kaava on $CaH_4(PO_4)_2$, dinatriumfosfaatti, jonka kaava on Na_2HPO_4, ja trikalsiumfosfaatti, jonka kaava on $Ca_3(PO_4)_2$], fosfaattieetterisuolat [esimerkiksi etyylifosfaatti, jonka kaava on $(C_2H_5)_3PO_4$] ja fosforihappo. Edullisesti käytetään fosforihappoa.

Aluminiumyhdisteen hapan liuos ja fosfaatti-ionilähteenä toimiva liuos, joita käytetään keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa, voidaan valmistaa millä tahansa tunnetulla tyydyttävällä tavalla, ja ne ovat edullisesti sekoittuvia keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisestä vaiheesta saatuun seokseen.

Keksinnön mukaisen menetelmän edullisessa suoritusmuodossa fosfaatti-ionilähde lisätään etukäteen aluminiumyhdisteen happamaan liuokseen siten, että keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa ei käytetä kuin yhtä, hapanta, liuosta, joka käsittää samanaikaisesti aluminiumyhdisteen ja fosfaatti-ionilähteen.

Keksinnön mukaisen menetelmän tämän suoritusmuodon ensimmäisessä muunnoksessa, jossa hapan liuos sisältää vain aluminiumyhdisteen ja siitä puuttuu fosfaatti-ioni-

lähde, hapan liuos saadaan tavallisesti liuottamalla aluminiumyhdiste riittävään määrään vettä ja/tai alkoholia täydellisen liukenemisen varmistamiseksi, ja lisäämällä tähän riittävä määrä happoa aluminiumhydroksidin muodostumisen välttämiseksi, joka saostuisi välittömästi eikä osallistuisi siten enää prekursorigeelin muodostukseen. Aluminiumyhdisteen liuottamiseksi käytetään edullisesti vettä. Käytännössä ei ole mielekästä käyttää liuotin (vesi tai alkoholi) -määrää, joka ylittää tarvittavan minimimäärän, koska kaikki liuotinylimäärä olisi poistettava geelin sittemmän kuivauskäsittelyn aikana. Käytetty happo voidaan valita keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa käyttökelpoisista.

Keksinnön mukaisen menetelmän tämän suoritusmuodon toisessa muunnoksessa, jossa hapan liuos sisältää vain fosfaatti-ionilähteen ja siitä puuttuu aluminiumyhdiste, hapan liuos valmistetaan yleensä liuottamalla fosfaatti-ionilähde riittävään vesi- ja/tai alkoholimäärään ja edullisesti käyttämättä liioiteltua ylimäärää edellä selitetyistä syistä. Tässä toisessa muunnoksessa fosfaatti-ionilähde antaa liuokselle happaman luonteen siten, ettei liuokseen tarvitse lisätä ylimääräistä happoa.

Keksinnön mukaisen menetelmän tämän suoritusmuodon kolmannessa muunnoksessa, joka on edullinen, liuos sisältää samanaikaisesti aluminiumyhdisteen ja fosfaatti-ionilähteen, ja hapan liuos saadaan liuottamalla aluminiumyhdiste ja fosfaatti-ionilähde valinnaisessa järjestyksessä riittävään määrään vettä ja/tai alkoholia käyttämättä kuitenkaan liioiteltua ylimäärää edellä selitetyistä syistä. Tässä edullisessa muunnoksessa voi osoittautua tarpeettomaksi lisätä liuokseen lisäksi happoa sillä ehdolla, että fosfaatti-ionilähde antaa liuokselle riittävän happamuuden aluminiumhydroksidin muodostumisen välttämiseksi.

Itsestään selvää on, että toisessa vaiheessa voidaan käyttää samanaikaisesti useampia aluminumyhdisteitä ja/tai useampia fosfaatti-ionilähteitä.

Keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa aluminiumyhdisteen happaman liuoksen ja fosfaatti-ionilähdeliuoksen lisääminen ensimmäisestä vaiheesta saatuun seokseen voidaan suorittaa esimerkiksi kaattamalla ensimmäisestä vaiheesta saatu seos jompaankumpaan näistä kahdesta liuoksesta tai näiden kahden liuoksen seokseen (aluminiumyhdisteen hapan liuos ja fosfaatti-ionilähdeliuos). Muunnoksena näiden kahden liuoksen seos voidaan lisätä ensimmäisestä vaiheesta saatuun seokseen, missä tapauksessa edullisesti toimitaan hyvin hitaasti, jotta vältettäisiin näin saadun ympäristön lämpeneminen, lisäämällä näiden kahden liuoksen seos tipoittain ympäristöön samalla kiivaasti sekoittaen ympäristön ollessa termostaatilla säädetty alle 30 °C:n lämpötilaan, tyypillisesti lämpötilaan, joka on alle tai yhtä kuin 20 °C, esimerkiksi 0 - 10 °C lisäämisen koko keston ajan.

Keksinnön mukaisen menetelmän kolmannessa vaiheessa käytetty geelitysaine on mikä tahansa yhdiste, joka voi indusoida ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa käytettyjen reagoivien aineiden (ensimmäisestä vaiheesta saatu ja edellä määritelty hydrolysoitu ja kondensoitu piialkoholaatti, aluminiumyhdiste ja/tai fosfaatti-ionilähde ja mahdollisesti titaanialkoholaatti) kogeelittymisen piin ja aluminiumin ja/tai fosforin ja mahdollisesti titaanin sekaoksidin muotoon. Esimerkkinä geelitysaineesta voidaan mainita etyleenioksidi, ammoniumkarbonaatti ja ammoniumhydroksidi. Edullisesti käytetään ammoniumhydroksidin vesiliuosta.

Kolmannessa vaiheessa käytetyn geelitysaineen määrä on edullisesti riittävä mahdollistaakseen kogeelitysympäristössä esiintyvien edellä määritellyn hydrolysoidun ja kondensoidun piialkoholaatin, aluminiumyhdisteen ja fos-

faattipitoisen yhdisteen täydellisen geelittymisen. Kogeelitysympäristön tarkoitetaan merkitsevän reaktioseosta geelittymisen aikana menetelmän kolmannessa vaiheessa. Kogeelitysympäristö käsittää siten keksinnön mukaisen menetelmän toisesta vaiheesta saadun ympäristön (joka käsittää hydrolysoidun ja kondensoidun piialkoholaatin, aluminiumyhdisteen ja/tai fosfaatti-ionilähteen) ja geelitysaineen. Käytetty geelitysaineen määrä on edullisesti riittävä mahdollistaakseen hydrolysoidun ja kondensoidun piialkoholaatin, aluminiumyhdisteen ja fosfaatti-ionilähteen kokonaismassan täydellisen kogeelittymisen; se on edullisesti hiukan suurempi kuin tämä riittävä määrä.

Keksinnön mukaisen menetelmän kolmannessa vaiheessa kogeelitysympäristön pH on yleensä suurempi tai yhtä kuin 5, tyypillisesti suurempi tai yhtä kuin 6; se on tavallisesti alle 11, jolloin arvoja alle 10 suositellaan. Edullisesti pH pidetään vakiona arvossa 6 - 10, esimerkiksi 8, kogeelittymisen koko keston ajan. pH:n vakiona pysyminen voidaan varmistaa millä tahansa tunnetulla tyydyttävällä tavalla, esimerkiksi käyttämällä geelityksen aikana reagoivien aineiden suhteen inerttiä puskuria, tai käyttämällä laitteistoa, joka tekee mahdolliseksi pH:ta modifioivan yhdisteen kontrolloidun, jatkuvan tai epäjatkuvan, syöttämisen kogeelitysympäristöön. Edullisesti käytetään astiaa, joka sisältää geelitysaineen, johon lisätään erikseen ja kontrolloidulla tavalla toisesta vaiheesta saatu seos ja pH:ta säätävää yhdistettä. pH:ta säätävänä yhdisteenä voidaan käyttää mitä tahansa hapanta tai emäksistä yhdistettä, joka on inertti reagoiviin aineisiin nähden geelityksen aikana.

Keksinnön mukaisen menetelmän kolmannessa vaiheessa voi osoittautua edulliseksi saatavaksi halutun prekursorigeelin ominaisuuksien mukaan säätää kogeelitysympäristö termostaatilla lämpötilaan, joka on alle tai yhtä kuin 30 °C, edullisesti lämpötilaan 0 - 20 °C.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä erityisen edullisessa suoritusmuodossa prekursorigeeliin voidaan lisäksi sisällyttää siirtymämetallia, joka valitaan alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IVB ja VB alkuaineista, kuten zirkonium ja vanadiini, tai jaksollisen järjestelmän ryhmän IIA alkuainetta, joka on muu kuin alumiini, esimerkiksi boori. Tässä tarkoituksessa jonkin näistä alkuaineista orgaanista tai epäorgaanista suolaa tai alkoholaattia lisätään seokseen, joka saadaan keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä tai toisessa vaiheessa, ennen seuraavan vaiheen suorittamista. Tarvittaessa suola tai alkoholaatti voidaan lisätä vesi/happoesiseokseen tai alkoholi/piialkoholaattiesiseokseen, joita käytetään keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa.

Keksinnön mukaisen menetelmän toisessa suoritusmuodossa, joka on edullinen, kolmannesta vaiheesta saatua geeliä kypsytetään. Tämä suoritetaan kypsyttämisympäristössä, joka voi olla kolmannesta vaiheesta talteen saatu kogeelitysympäristö, mahdollisesti sekoitettuna. Siihen voidaan lisätä kypsyttämisympäristön pH:ta modifioivaa inerttiä yhdistettä, esimerkiksi emäksistä yhdistettä. Muunnoksena geeli erotetaan ensin kogeelitysympäristöstä, esimerkiksi sentrifugoimalla, minkä jälkeen se suspendoidaan inerttiin nesteeseen, kuten veteen tai alkoholiin, kypsyttämisen suorittamiseksi. Tämän muunnoksen etuna on osan geeliin adsorboituneista ionisista epäpuhtauksista, jotka ovat peräisin geelin valmistuksessa käytetyistä reagoivista aineista, poistuminen.

Kypsyttämisen tehtävänä on pidentää kogeelittymistä ja siten modifioida geelin spesifistä pintaa ja huokostilavuutta. Se suoritetaan tavallisesti lämpötilassa, joka voi olla ympäristön lämpötilasta aina kypsyttämisympäristön kiehumislämpötilaan. Edullisesti toimitaan noin 20 °C:ssa. Kypsyttämisen kesto riippuu lämpötilasta ja

tuelta vaadituista ominaisuuksista (spesifinen pinta ja huokostilavuus). Se voi siten vaihdella muutamasta minuutista useampaan kymmeneen tuntiin. Parhaat tulokset saadaan keston ollessa vähintään 1 tunti. Taloudellisista syistä ei ole mielekästä pitkittää kypsyttämistä yli 48 tunnin.

Kypsyttäminen suoritetaan yleensä pH:ssa, joka on suurempi tai yhtä kuin 6, edullisesti 8 - 10.

Keksinnön mukaisen menetelmän kolmannen vaiheen päätteeksi ja tarvittaessa kypsyttämisen jälkeen saadaan prekursorigeeli, joka pestään sitten ensin vedellä ja sitten orgaanisen nesteen avulla.

Vesipesussa geeli yleensä suspendoidaan riittävään määrään vettä vähintään osan geelin sisältämistä epäpuhtauksista poistamiseksi, minkä jälkeen poistetaan vähintään osa tästä vesimäärästä millä tahansa tunnetulla tyydyttävällä menetelmällä, esimerkiksi sentrifugoimalla tai suodattamalla. Edullisesti käytetään sentrifugointia ottaen huomioon tämän menetelmän nopeus. Luonnollisesti tämä vesipesu voidaan toistaa useaan kertaan. Lämpötilalla, jossa tämä pesu suoritetaan, on vain vähän vaikutusta pesun tehokkuuteen, minkä vuoksi lämpötila voi vaihdella suuressa määrin. Edullisesti työskennellään ympäristön lämpötilassa.

Sitten vedellä pesty geeli pestään orgaanisella nesteellä, esimerkiksi dispergoiden geeli tähän orgaaniseen nesteeseen ympäristön lämpötilassa. Pesun orgaanisella nesteellä tarkoituksena on poistaa vähintään osa geeliin impregnoituneesta vedestä. Valitun orgaanisen nesteen on oltava vähintään osoittain veteen sekoittuva, inertti geeliin nähden, mutta kuitenkin kykenevä kostuttamaan geeli. Sen höyrystymislämpötila on edullisesti alle 120 °C, tyypillisesti alle 100 °C, esimerkiksi 70 - 90 °C. Tässä pesussa käyttökelpoisia orgaanisia nesteitä ovat alkoholit, eetterit tai niiden seokset. Alkoholit ovat

edullisia, erityisesti ne, jotka käsittävät 1 - 4 hiiliatomia. Isopropanoli soveltuu hyvin. Luonnollisesti tämä pesu orgaanisella nesteellä voidaan toistaa useaan kertaan, ja käyttää samanaikaisesti useampia orgaanisia nesteitä. Pesun päätyttyä on toivottavaa erottaa geelistä vähintään osa käytetystä vedestä ja orgaanisesta nesteestä sentrifugoimalla tai suodattamalla.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä pesun jälkeen orgaanisella nesteellä saadaan talteen geelin suspensio orgaanisessa nesteessä, johon suspensioon kohdistetaan atomisointi veden ja orgaanisen nesteen poistamiseksi, jotka eivät ole poistuneet aiemmin, kunnes saadaan tukijauhe atomisoituina hiukkasina.

Atomisaatio voidaan esimerkiksi suorittaa pulveroimalla geelisuspensio pienimittaisen aukon läpi. Se suoritetaan yleensä geeliin nähden inertissä kaasuvirrassa. Kaasuvirta ei edullisesti sisällä happea. Oleellisesti typpeä sisältävä kaasuvirta sopii hyvin. Kaasuvirran lämpötila on useimmiten yli 100 °C. Suositellaan esimerkiksi lämpötiloja 150 - 450 °C (edullisesti 200 - 400 °C, esimerkiksi noin 300 °C) atomisaatioaukon sisääntulossa, ja 20 - 200 °C (edullisesti 50 - 150 °C) atomisaation lopussa. Erotuksetta voidaan työskennellä paineessa, joka on ilmakehänpaineeseen nähden matalampi, yhtä suuri tai korkeampi. Edullisia ovat paineet, jotka ovat suurempia tai yhtä kuin ilmakehänpaine, jolloin suositelluimpia ovat arvot 1 - 10 baaria. Geelisuspensio voidaan viedä kaasuun ympäristön lämpötilassa (15 - 25 °C), jolloin atomisoitujen hiukkasten lämpötila on tavallisesti sama kuin kaasun atomisoinnin päättyessä.

Useimmiten kuivauksesta saadaan jauhe, jonka kosteuspitoisuus on alle 1 paino-%, edullisesti alle 0,5 paino-%, esimerkiksi alle 0,2 paino-%.

Kuivaaminen atomisoimalla osoittautuu erityisen edulliseksi, koska sillä on mahdollista optimoida saman-

aikaisesti saatujen tukien morfologia ja huokoisuus siten, että tuet sopivat käytettäviksi katalysaattoritukina olefiinien polymeroinnissa. Itse asiassa atomisoiduille hiukkasille on tunnusomaista yhtäältä mittojen kapea jakauma ja toisaalta huokossäteiden kapea jakauma ja makrohuokosten, joiden säde on yli 2 000 Å, pitoisuus, joka on matala tai jopa nolla, jolloin kuitenkin säilytetään korkea huokostilavuus.

Kuivauksesta atomisoimalla saadaan talteen tukijauhe, joka voidaan mahdollisesti käyttää seulan läpi eitoivottua kokoa edustavien rakeiden erottamiseksi. Tähän jauheeseen kohdistetaan kalsinointi. Kalsinoinnin funktiona on uuttaa korkeassa lämpötilassa jauheen orgaaniset epäpuhtaudet. Sitä jatketaan yleensä, kunnes jauheen paino säilyy ajan funktiona vakiona koko ajan välttäen jauheen kiteytymistä. Kalsinointi voidaan suorittaa ilmassa (edullisesti kuivassa ilmassa) fluidisaatiopedillä lämpötilassa, joka on alle jauheen kiteytymislämpötilan. Lämpötila on yleensä 300 - 1 500 °C, tyypillisesti 350 - 1 000 °C, edullisesti 400 - 600 °C.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on mahdollista sen mahdollistaessa ainutlaatuisen suoritustavan valmistaa katalysaattoritukia, jotka sisältävät piin, alumiinin ja/tai fosforin sekaoksideja suurella pitoisuusalueella. Itse asiassa keksinnön mukaisella menetelmällä on mahdollista kattaa ternaarinen diagrammi kokonaisuudessaan piin, alumiinin ja aluminiumfosfaatin koostumuksessa. Oheinen kuvio esittää tätä ternaarista faasidiagrammia. Keksinnön mukainen menetelmä vaikuttaa erityisen suorituskykyiseltä tukien valmistamiseksi, joiden koostumus sijoittuu mainitun ternaarisen faasidiagrammin varjostettuun osaan. Keksinnön mukaisella menetelmällä on samoin mahdollista sisällyttää tukeen siirtymämetallia tai jotain alkuainetta kuten booria.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on mahdollista valmistaa katalysaattoritukia amorfisessa muodossa, joissa aineosien dispersio on erittäin homogeeninen ja joilla on yhdistelmänä spesifinen pinta, huokostilavuus ja vastustus kiteytymiselle, jotka tekevät niistä suorituskykyisiä olefiinien polymeroinnissa.

Ottaen huomioon sen fysikaaliset ja rakenteelliset ominaispiirteet keksinnön mukaisella tuella on erityisen kiinnostava käyttösovellutus katalysaattoritukena olefiinien polymeroinnissa katalysaattorin koostuessa edullisesti kromioksidista.

Keksinnön mukaisella menetelmällä tuen valmistamiseksi valmistetut tuet ovat erityisen suorituskykyisiä, koska niillä on mahdollista saada katalysaattoreita polyolefiinien valmistamiseksi, joiden juoksevuusindeksi voi vaihdella suuressa määrin.

Lisäksi tuilla, jotka sisältävät lisäksi titaania, on mahdollista saada katalysaattoreita polyolefiinien valmistamiseksi, joiden mekaaniset ominaisuudet ovat hyvät. Lisäksi titaanin läsnäolo tuessa mahdollistaa polyolefiinien saamisen, joiden juoksevuusindeksi vaihtelee hyvin runsaasti.

Keksintö koskee siten samoin katalysaattoria olefiinien polymeroimiseksi, joka sisältää kromia keksinnön mukaisella menetelmällä saadulla tuella edellä määritellyn mukaisesti.

Keksinnön mukainen katalysaattori voidaan saada sinänsä tunnetulla tavalla impregnoimalla tukijauheeseen kromiyhdisteen vesi- tai orgaanista liuosta, mitä seuraa kuivaus hapettavassa ilmakehässä. Tässä tarkoituksessa voidaan käyttää kromiyhdistettä, joka valitaan liukoisista suoloista kuten oksidit, asetaatti, kloridi, sulfaatti, kromaatti ja bikromaatti vesiliuoksena, tai esimerkiksi asetyyliasetonaatti orgaanisessa liuoksessa. Kun tuki on impregnoitu kromiyhdisteellä, impregnoitu tuki tavalli-

sesti aktivoidaan kuumentamalla sitä lämpötilassa 400 - 1 000 °C vähintään osan kromista muuttamiseksi kuusivalenssiseksi kromiksi.

Keksinnön mukainen katalysaattori voidaan myös saada sekoittamalla mekaanisesti tukijauhe kiinteään kromiyhdisteeseen, esimerkiksi kromiasetyyliasetonaattiin. Sitten tämä seos voidaan esiaktivoida lämpötilassa, joka on alle kromiyhdisteen fuusiolämpötilan, minkä jälkeen se aktivoidaan tavanomaiseen tapaan edellä kuvatun mukaisesti.

Muunnoksena kromiyhdiste voidaan samoin sisällyttää tukijauheeseen tämän valmistuksen aikana tai tämän tuen prekursorigeelin valmistuksen aikana. Tässä tarkoituksessa se voidaan lisätä esimerkiksi osittain tai kokonaisuudessaan aluminiumyhdisteen ja/tai fosfaatti-ionilähteen happamaan liuokseen, jota käytetään keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa prekursorigeelin valmistamiseksi, siten että kromioksidi kosaostetaan samanaikaisesti piioksidin, alumiinin ja/tai fosforin kanssa. Kromiyhdiste voidaan samoin lisätä prekursorigeeliin ennen tämän kypsyttämistä ja sen jälkeen.

Keksinnön mukaisessa katalysaattorissa kromia on yleensä läsnä suhteessa, joka on 0,05 - 10 paino-%, edullisesti 0,1 - 5 paino-%, erityisemmin 0,25 - 2 paino-% kromia katalysaattorin kokonaispainosta.

Keksinnön mukainen katalysaattori vaikuttaa erityisen suorituskykyiseltä olefiinien polymeroinnissa. Itse asiassa tähän käyttösovellutukseen keksinnön mukainen katalysaattori tarjoaa kaikkiaan seuraavat edut:

- korkea katalyyttinen aktiivisuus myös kokatalysaattorin puuttuessa;
- matala indusointiaika, jopa nolla;
- hyvä vetyvaste;

se mahdollistaa lisäksi polyolefiinien saamisen, joilla on:

- moduloitava molekyylimassajakauma keskimääräisen suuresta hyvin suureen tietylle juoksevuusindeksille; ja
- matala pitoisuus oligomeerejä.

Keksinnön mukaista katalysaattoria voidaan käyttää olefiinien polymerointiin, jotka sisältävät 2 - 8 hiiliatomia molekyyliä kohden, ja erityisesti etyleenin homopolymeerien tai etyleenin kopolymeerien yhden tai useamman komonomeerin, joka/jotka valitaan edellä kuvatuista α-olefiineista, kanssa tuottamiseksi. Edullisesti näitä komonomeerejä ovat propyleeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 1-hekseeni, 3- ja 4-metyyli-1-penteenit ja 1-okteeni. Etyleenin kanssa voidaan kopolymeroida samoin diolefiineja, jotka käsittävät 4 - 18 hiiliatomia. Edullisesti diolefiinit ovat ei-konjugoituja alifaattisia diolefiineja, kuten 4-vinyylisykloheksseeni, tai alisyklisiä diolefiineja, joissa on endosyklinen silta, kuten disyklopentadieeni, metyleeni- ja etylideeninorborneeni, ja konjugoituja alifaattisia diolefiineja, kuten 1,3-butadieeni, isopreeni ja 1,3-pentadieeni.

Keksinnön mukainen katalysaattori sopii erityisen hyvin etyleenin homopolymeerien ja kopolymeerien valmistukseen, jotka sisältävät vähintään 90 %, edullisesti vähintään 95 paino-%, etyleeniä. Edullisia komonomeerejä ovat propyleeni, 1-buteeni, 1-hekseeni tai 1-okteeni.

Keksintö koskee siksi samoin menetelmää edellä määritellyn mukaisten olefiinien polymeroimiseksi, jossa menetelmässä käytetään keksinnön mukaista katalysaattoria. Keksinnön mukaisessa polymerointimenetelmässä polymerointi voidaan suorittaa erotuksetta liuoksessa, suspensiossa hiilivetylaimentimessa tai edelleen kaasufaasissa. Hyviä tuloksia saadaan polymeroinneista suspensiossa.

Polymerointi suspensiossa suoritetaan hiilivetylaimentimessa kuten nestemäiset alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt sellaisessa lämpötilassa, että vähintään 80 % (edullisesti vähintään 90 %)

muodostuneesta polymeeristä ei ole siinä liukoinen. Edullisia laimentimia ovat lineaariset alkaanit, kuten n-butaani, n-hekseeni ja n-heptaani, tai haarautuneet alkaanit, kuten isobutaani, isopentaani, iso-oktaani ja 2,2-dimetyylipropaani, ja sykloalkaanit, kuten syklopentaani ja sykloheksaani, tai niiden seokset.

Polymerointilämpötilaksi valitaan yleensä 20 - 200 °C, edullisesti 50 - 150 °C, erityisesti 80 - 115 °C. Etyleenipaine valitaan useimmiten ilmakehänpaineen ja 5 MPa:n väliltä, edullisesti 0,4 - 2 MPa, erityisemmin 0,6 - 1,5 MPa.

Polymerointi voidaan suorittaa jatkuva- tai epäjatkuvatoimisena yhdessä ainoassa reaktorissa tai useammissa reaktoreissa, jotka on sijoitettu sarjaan, jolloin polymerointiolosuhteet (lämpötila, komonomeerin mahdollinen pitoisuus, vedyn mahdollinen pitoisuus, polymerointiympäristön tyyppi) reaktorissa poikkeavat muissa reaktoreissa käytetyistä olosuhteista.

Seuraavassa kuvattujen esimerkkien tarkoituksena on keksinnön havainnollistaminen. Näissä esimerkeissä on ensiksi valmistettu katalysaattoritukia. Sitten katalysaattoreita on sijoitettu näille tuille. Näin saatuja tuettuja katalysaattoreita on käytetty etyleenin polymeroimiseksi.

Käytettyjen symbolien merkitys, jotka ilmaisevat mainitut suureet, ja näiden suureiden mittausmenetelmät selostetaan alla.

SS = tuen spesifinen pinta mitattuna typpitunkeutumismenetelmällä englantilaisen normin BS 4359/1 (1984) volumetrisen menetelmän mukaan.

VP = tuen huokostilavuus, joka on summa huokostilavuudesta, jonka muodostavat huokoset, joiden säde on pienempi tai yhtä kuin 75 Å, mitattuna typpitunkeutumismenetelmällä englantilaisen normin BS 4359/1 (1984) volumetrisen menetelmän mukaan, ja huokostilavuudesta, joka on mitattu elohopeatunkeutumismenetelmällä käyttäen tyypin

PORO 2000 porosimetriä, jota myy Carlo Erba Co., belgialaisen normin NBN B 05-202 (1976) mukaan.

T_c = kiteytymislämpötila määritettynä edellä määritetyllyn menetelmän avulla.

FO = polymeerin oligomeerifraktio ilmaistuna grammoina oligomeeriä kohden kilogrammaa polymeeriä ja mitattuna uuttamalla heksaanilla heksaanin kiehumislämpötilassa.

α = katalyyttinen aktiivisuus ilmaistuna grammoina polymeeriä, joka saadaan kohden tuntia ja käytettyä katalysaattorigrammaa jakamalla baareissa ilmaistun olefiinin osapaineella.

T_{ind} = indusointiaika ilmaistuna minuuteissa ja määriteltynä aikana, joka kuluu etyleenin lisäämisestä polymeroinnin alkamiselle ominaisen paineen alenemisen ilmaantumiseen.

HLMI = sulan polymeerin juoksevuusindeksi 190 °C:ssa mitattuna 21,6 kg:n kuormalla ja ilmaistuna grammoissa/10 min normin ASTM D 1238 (1986) mukaan.

η_0/η_2 = suhde dynaamisen viskositeetin (η_0) ilmaistuna yksiköissä dPa.s ja mitattuna nopeusgradientilla 1 s^{-1} ja 190 °C:ssa ja dynaamisen viskositeetin (η_2) ilmaistuna yksiköissä dPa.s ja mitattuna nopeusgradientilla 100 s^{-1} ja 190 °C:ssa välillä.

Esimerkit 1 ja 2 (keksinnön mukaisia)

A. Prekursorigeelin valmistus

a) Ensimmäinen vaihe

Piitetraetylaatti- ja etanoliliuokseen, joka on termostaatilla säädetty 10 °C:seen, lisättiin tipoittain liuosta, jossa on vettä ja pitoisuus 1 M kloorivetyhappoa siten, että saadaan 0,1 M H^+-pitoisuus. Käytetyt piitetraetylaatti-, etanoli-, vesi- ja kloorivetyhappomäärät esitetään taulukossa I. Sitten näin saatua hydrolyysiympäristöä kypsytettiin 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

b) Toinen vaihe

Valmistettiin vesiliuos, joka sisältää nitraattia (esimerkki 1), vastaavasti hydratoitua aluminiumkloridia (esimerkki 2) ja fosforihappoa, jolloin käytetyt määrät esitetään taulukossa I. Sitten näin saatu liuos lisättiin kohdassa (a) saatuun hydrolyysiympäristöön kiivaasti sekoittaen ja 10 °C:ssa.

c) Kolmas vaihe

500 g:aan ammoniumhydroksidin vesiliuosta, pH 8, joka on termostaatilla säädetty 10 °C:seen, lisättiin kohdassa (b) saatu seos pitäen pH vakiona arvossa 8 geelittymisen saamiseksi.

d) Kypsyttäminen

Kohdassa (c) saatuun geeliin kohdistettiin kypsyttäminen pH:ssa 8 2 tunnin ajan kevyesti sekoittaen ja 60 °C:ssa.

B. Katalysaattorituen valmistaminen

a) Pesu

Kohdassa A saatu geeli pestiin ensiksi 3 kertaan vedellä ja sitten 1 kerran isopropanolilla ja otettiin talteen geelisuspensio isopropanolissa.

b) Kuivaus

Kohdassa (a) saatuun suspensioon kohdistettiin atomisaatio käyttämällä pulverointiaukon läpi, jonka halkaisija on 1 mm, tilassa, jossa virtaa kaasuvirta, joka sisältää oleellisesti typpeä. Kaasun virtaus säädettiin siten, että sen lämpötila laski 300 °C:sta tilan sisääntulossa lämpötilaan 80 - 100 °C tämän ulostulossa. Atomisaation jälkeen saatiin talteen hiukkasia, joiden kosteusaste on alle 1 paino-%.

c) Kalsinointi

Kohdassa (b) saatua jauhetta kalsinoitiin fluidisaatipedillä huuhtoen kuivalla ilmalla 4 tunnin ajan 500 °C:ssa. Saatiin talteen tukijauhe, jonka koostumus (mooliprosentti piitä, alumiinia ja aluminiumfosfaattia),

spesifinen pinta, huokostilavuus ja kiteytymislämpötila esitetään taulukossa I.

Taulukko I

Esimerkki	**1**	**2**
1. vaihe:		
käytetyt määrät:		
piitetraetylaatti (g)	34,7	46,3
etanoli (g)	41,7	55,6
vesi (g)	18,9	24,9
1 M kloorivetyhappo (g)	11,5	16,5
2. vaihe:		
käytetty määrä:		
$AlX_3 \cdot xH_2O$ (g)	62,5	160,8
	$X=NO_3$	X=Cl
	x=9	x=6
85-%:inen fosforihappo (g)	25,6	25,6
vesi (g)	33,3	133,2
Saatu tuki:		
koostumus: Si (mooli-%)	14,6	8,9
Al (mooli-%)	14,3	29,4
P (mooli-%)	14,5	10,9
SS (m^2/g)	385	290
VP (cm^3/g)	2,47	3,44
T_c (°C)	>700	>700

C. Katalysaattorin valmistus

Kohdassa B saatua tukea sekoitetaan kromiasetyyliasetonaattiin sellaisin määrin, että seos sisältää 0,7 paino-% kromia. Sitten näin saatua seosta käsitellään fluidisaatiopedillä 150 °C:ssa 2 tunnin ajan huuhtoen kuivalla ilmalla. Sitten sitä kalsinoidaan fluidisaatiopedillä 700 °C:ssa 5 tunnin ajan kuivassa ilmassa ja saadaan talteen katalysaattori.

D. Etyleenin polymerointi

3 litran autoklaaviin, joka on edeltäpäin kuivattu ja varustettu sekoittajalla, mitattiin 100 mg kohdassa C saatua katalysaattoria ja 1 litra isobutaania. Lämpötila nostettiin 104 °C:seen ja autoklaaviin vietiin etyleeniä 1,09 MPa:n osapaineella. Vetyä johdettiin 0,29 MPa:n osapaineella. Etyleenin paine ja lämpötila pidettiin vakioina tarvittavan ajan määrätyn määrän polyetyleeniä valmistamiseksi. Kaasun poiston jälkeen polymeeri saatiin talteen hiukkasina, joiden ominaisuudet on koottu taulukkoon II, mukaan lukien katalysaattorin aktiivisuus.

Taulukko II

Esimerkki	**1**	**2**
α	34 448	30 032
T_{ind}	5	4
HLMI	40	23
FO	22	21
η_0/η_2	8,0	9,4

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä katalysaattorituen valmistamiseksi, joka sisältää piitä ja vähintään yhtä aineosaa, joka valitaan alumiinista ja aluminumfosfaattista, jonka menetelmän mukaan ensimmäisessä vaiheessa sekoitetaan alkoholia, vettä, piialkoholaattia ja happoa sellaisina määrinä, että moolisuhde vesi/pii on 2 - 50, jolloin ensimmäinen vaihe suoritetaan happamassa pH:ssa ja se käsittää yhtäältä veden, hapon, piialkoholaatin ja alkoholin lisäämisen lämpötilan ollessa lisäämisen aikana pienempi tai yhtä kuin 30 °C, ja toisaalta näin saadun hydrolyysiympäristön kypsyttämisen lämpötilassa, joka on vähintään yhtä kuin 20 °C ja matalampi kuin ympäristön kiehumispiste, siten että korvataan ainakin osa piialkoholaatin alkoksiryhmistä hydroksiryhmillä ilman, että tapahtuu piin geelittymistä tai saostumista, näin saatuun hydrolyysiympäristöön lisätään toisessa vaiheessa aluminiumyhdisteen hapanta liuosta ja/tai fosfaatti-ionilähdeliuosta, ja kolmannessa vaiheessa geelitysainetta prekursorigeelin muodostamiseksi, minkä jälkeen geeli pestään vedellä ja sitten orgaanisella nesteellä, otetaan talteen geelin suspensio orgaanisessa nesteessä, minkä jälkeen suspensiota kuivataan, kunnes saadaan jauhe, ja jauhe kalsinoidaan, t u n n e t t u siitä, että kuivaus suoritetaan atomisoimalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että atomisointi suoritetaan pulveroimalla geelisuspensio mitoiltaan pienen aukon läpi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että atomisaatio suoritetaan geeliin nähden inertissä kaasuvirrassa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirta käsittää oleellisesti typpeä ja siitä puuttuu happi.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirran lämpötila on yli 100 °C.

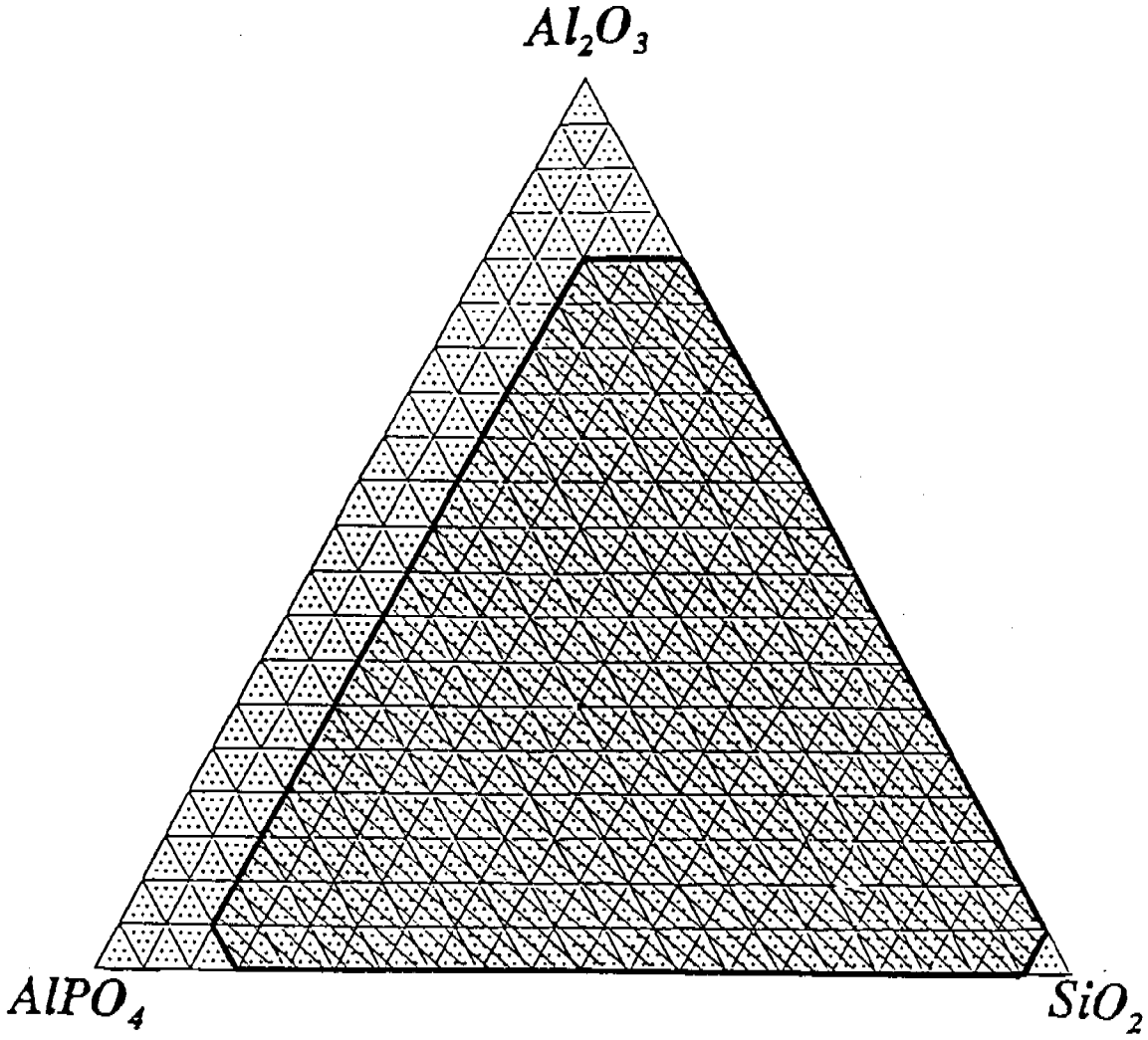
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirran lämpötila on 150 - 450 °C atomisaatioaukon sisääntulossa ja 20 - 200 °C atomisaation päättyessä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että atomisaatio suoritetaan 1 - 10 baarin paineessa.

8. Katalysaattori olefiinien polymerointiin, joka sisältää kromia tuella, joka on saatu jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisella menetelmällä.

9. Menetelmä olefiinien polymeroimiseksi, jonka mukaan käytetään patenttivaatimuksen 8 mukaista katalysaattoria.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä käytettynä etyleenin polymeroinnissa.


Al_2O_3
$AlPO_4$
SiO_2

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS IPC[7]
955531	C 08F 4/02, 4/69, 4/78, 10/00

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK) tutkitut luokat C 08F 4/02
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	---	

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
2.10.2002	