



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGNINGSSKRIFT 57601

(35) Patentti-oikeus-laki 10.12.1980
Patentti-julkaisu

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 4/64, 4/02, 10/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	3453/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	08.11.73
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	08.11.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	11.05.74
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.05.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	10.11.72
27.12.72 Japani-Japan(JP) 112151/72, 130052/72 Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., 2-5, 3-chome, Kasumigaseki,
Chiyoda-ku, Tokyo, Japani-Japan(JP)

(72) Norio Kashiwa, Iwakuni-shi, Yamaguchi-ken, Japani-Japan(JP)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Tapa homopolymeroida tai sekapolymeroida eteeniä, propeenä, eteenin ja jonkin toisen α -olefiinin seosta, eteenin tai propeenin ja diolefiinin seosta tai eteenin, jonkin toisen α -olefiinin ja diolefiinin seosta sekä siinä käytettävä katalyyttikoostumus - Sätt att homopolymerisera eller sampolymerisera etylen, propylen, en blandning av etylen eller en annan α -olefin, en blandning av etylen eller propylen och en diolefin eller en blandning av etylen, en annan α -olefin och diolefin samt en katalysatorkomplex för användning däri

Tämä keksintö koskee olefiinien polymerointiin tai kopolymerointiin tarkoitettua parannettua menetelmää, joka on edullinen sekä taloudellisesti että tuotteiden laadun kannalta, ja jossa menetelmässä käytetään teholtään entistä parempaa katalyyttikoostumusta, jonka avulla saadaan polymeerejä, joilla on toivottu hiukkaskoko ja alueeltaan suppea hiukkaskokojakautuma. Tämä menetelmä on erittäin sopiva käytettäväksi jatkuvatoimimisissa polymerointiprosesseissa.

Aikaisemmin on GB-patentissa 1 256 851 ehdotettu siirtymämetalliin perustuvaa katalyyttikomponenttia, jolla saadaan laajan molekyylipainojakautuman omavia polyolefiineja, käytettäväksi kiinteänä reaktiotuotteena, joka valmistetaan

saattamalla reaktioon kiinteä kantaja-aine, jonka muodostaa kaksiarvoisen metallin kuten magnesiumin yhdiste, erityisesti hydroksihalogenidi, osittain hydroksoitu halogenidi, oksidi, kompleksioksidi, kompleksihydroksidi, alkoholaatti, epäorgaanisen happihapon suola tai kahdenarvoisen metallin mono tai polykarboksyylihapon suola organoalumiiniyhdisteen tai organomagnesiumyhdisteen kanssa, erottamalla saatu kiinteä reaktiotuote reaktiojärjestelmästä, saattamalla erotettu kiinteä tuote reaktioon transitiometalliyhdisteen kanssa ilman laimennusaineen läsnäoloa ja poistamalla sen jälkeen lopullinen kiinteä tuote tästä reaktiotuotejärjestelmästä. Tämän patentin mukaisesti on oleellista erottaa kiinteä reaktiotuote tuotteesta, joka saadaan kantaja-aineen reaktiolla organometalliyhdisteen kanssa. Edelleen on tarpeellista, että erotettu kiinteä reaktiotuote pestään inerttisellä liuottimella ja sen jälkeen kuivataan, ja että tämän tuotteen reaktio transitiometalliyhdisteen kanssa suoritetaan siten, ettei laimenninta ole läsnä vähäistäkään määrää. Siten on katalyyttikomponentin tämän valmistusmenetelmän haittana se, että hienojakoinen kiintoaine erotetaan ja pestään ilman, että se joutuu kosketukseen ilman tai kosteuden kanssa, sekä kuivataan sen jälkeen täydellisesti.

BE-patenttijulkaisun 767 586, joka on tullut julkiseksi marraskuun 25 päivänä 1971, mukaan kiinteä kantaja-aine, joka vastaa kaavaa $X_{2-n}M(OR)_n$, missä X on yhdenarvoinen epäorgaaninen ryhmä, erityisesti halogeeniatomi, M on kahdenarvoinen metalliatomi, kuten Mg ja R on yhdenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, ja $0 < n \leq 2$, saatetaan reaktioon organoalumiiniyhdisteen kanssa, joka vastaa kaavaa AlR'_pY_{3-p} , missä R' on yhdenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, Y on halogeeniatomi ja $1 \leq p \leq 3$, erotetaan kiinteä tuote reaktiotuotteesta ja erotettu tuote saatetaan reaktioon transitiometallin halogenijohdannaisen kanssa ilman nestemäisen laimentimen läsnäoloa, minkä jälkeen kiinteä tuote erotetaan reaktiotuotteesta ja saatua yhdistettä käytetään transitiometalli-katalyyttikomponenttina edellä mainitun patentin mukaisesti. Tällaisen transitiometallikatalyyttikomponentin valmistus on mutkikasta ja vaatii huolellista työskentelyä.

Aikaisemmin on myös ehdotettu GB-patentissa 927 969 valmistettavaksi polyolefiinia, erityisesti polypropeenaa, jolla on erinomainen stereospesifisyys, höyryvaiheessa suoritettulla polymeroinnilla käyttämällä katalyyttikomponenttina reaktiotuotetta, joka valmistetaan saattamalla kiinteä kantaja-aine, esimerkiksi $CaCO_3$, $CaCl_2$ tai NaCl reaktioon organometalliyhdisteen kanssa sekä reagoittamalla

sen jälkeen saatu reaktiotuote transitiometalliyhdisteen kanssa. Tämän ehdotuksen mukaan on oleellista, että edellämainittu katalyyttikomponentti lämpökäsittelään, ja jos tämä lämpökäsittely jätetään pois, ei saadulla katalyyttikomponentilla voida tuottaa polymeereja, joilla on hyvä stereospesifisyys. Tämän ehdotuksen mukaan valmistetuilla katalyyteillä on lisäksi erittäin huono aktiivisuus.

DE-patenttijulkaisussa 2 111 455 on esitetty titaanikatalyyttikomponentti, joka on valmistettu saattamalla magnesiumalkoholaatti reagoimaan happohalogenidin (mukaanluettuna SiCl_4) kanssa, minkä jälkeen näin saatu tuote saatetaan reagoimaan titaaniyhdisteen kanssa. Mainitussa DE-patenttijulkaisussa ei ole esitetty eikä ehdotettu keksinnön mukaista additioyhdistettä (i) eikä magnesiumhalogenidia.

Nyt on suoritettu tutkimuksia olefiinien polymerointiin tai kopolymerointiin erittäin hyvin sopivien katalyyttien kehittämiseksi ja todettu, että suuren aktiivisuuden omaavilla katalyyteillä voidaan valmistaa toivotun hiukkaskoon ja suppean hiukkaskokajakautuman omaavia polymeerejä, ja että nämä katalyytit ovat erittäin sopivia käytettäväksi jatkuvatoimisissa polymerointiprosesseissa. Näitä katalyyttejä voidaan valmistaa tarvitsematta suorittaa edellä mainittuja monimutkaisia säätötoimenpiteitä tai katalyyttikomponentin lämpökäsittelyä, kuten edellä kuvatuissa aikaisemmissa menetelmissä. On havaittu, että menetelmää voidaan parantaa käyttämällä reaktiotuotetta, joka saadaan magnesiumdihalogenidin donoriadduktista, Si- tai Sn-yhdisteestä, joka on Si:n halogeeniyhdiste, Sn:n halogeeniyhdiste, Si:n organohalogeeniyhdiste tai Sn:n organohalogeeniyhdiste, sekä käyttämällä titaanin tai vanadiinin yhdisteitä transitiometalli-katalyyttikomponenttina.

Tämän keksinnön kohteena olevia parannuksia ei voida saavuttaa, kuten havaitaan jäljempänä esitettävistä vertailuesimerkeistä, jos käytetään katalyyttejä, jotka ovat organo-Si-yhdisteitä tai organo-Sn-yhdisteitä, jotka kuuluvat periodisen järjestelmän ryhmän IV metallien yhdisteisiin, sekä kiinteätä reaktiotuotetta, joka saadaan reagoittamalla erotettu reaktiotuote, joka on muodostettu edellä mainitun toisen ehdotuksen mukaisen yhdisteen $\text{X}_{2-n}\text{Mg}(\text{OR})_n$ sijasta, magnesiumdihalogenidin donoriadduktin sekä yhdisteen $\text{AlR}'_p\text{Y}_{3-p}$ reaktiolla transitiometallin halogeenijohdannaisen kanssa ilman, että laimenninta on läsnä.

Tämän keksinnön tarkoituksena on siten saada aikaan parannettu menetelmä olefiinien polymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi.

Tämän keksinnön eräänä toisena tarkoituksena on aikaansaada edellä mainittuun menetelmään sopiva katalyyttikoostumus.

Tämän keksinnön monet muut päämäärät ja edut ilmenevät seuraavasta selostuksesta.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä homopolymeroidaan tai sekapolymeroidaan eteeniä, propeenia, eteenin ja jonkin toisen α -olefiinin seosta, eteenin tai propeenin ja diolefiinin seosta tai eteenin, jonkin toisen α -olefiinin ja diolefiinin seosta sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka koostuu a) siirtymämetallikatalyyttikomponentista, joka on valmistettu saattamalla titaani- tai vanaadiiniyhdiste reagoimaan kiinteän magnesiumyhdistekantajan kanssa, ja b) metalli-organista yhdistettä olevasta katalyyttikomponentista, joka yhdiste on periodiseen järjestelmän ryhmään I-III kuuluvan metallin yhdiste, edullisesti organoalumiiniyhdiste.

Esimerkkeinä muista α -olefiineista tai diolefiineista ovat propeeni, buteeni-1, hekseeni-1, metyylipenteeni-1, okteeni-1, butadieeni, isopreeni, etylideeninorborneeni, disyklopentadieeni ja 1,4-heksadieeni.

Polymeroitaessa olefiineja käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä tulee siirtymämetalliatomin painoyksikköä kohti saatu polymeerimäärä suuremaksi, ja myös kantaja-aineen painoyksikköä kohti saatu polymeerimäärä suurenee (kantaja-aineella olevan siirtymämetalliyhdisteen paino voidaan jättää huomioonottamatta kantaja-aineen painon rinnalla). Tämän johdosta voidaan kantaja-aineen aiheuttamaa polymeerin halogeenipitoisuutta huomattavasti pienentää. Koska lisäksi saadun polymeerin osasten halkaisija on toivotulla alueella ja polymeeri on tasalaatuista, voidaan estää suurten, karkeiden polymeeriosasten muodostumista, jotka aiheuttavat pahoja haittoja polymeroitaessa jatkuvatoimisesti samalla estetään hyvin hienojen polymeeriosasten muodostumista.

Koska katalyyttijärjestelmä sisältää yhtenä aineosana kantajalla olevaa siirtymämetalliyhdistettä, joka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesti, saadaan lisäksi polymeeriä hyvin suuri määrä siirtymämetalliyhdisteen tai kantaja-aineen painoyksikköä kohti myös silloin, kun katalyytin poistovaihe eliminoidaan täysin polymerointiprosessista, eikä aiheudu mitään pulmia, jotka vaikuttaisivat haitallisesti polymeerin kaupalliseen arvoon, kuten polymeerin värin väheneminen tai muotin ruostuminen valmistusprosessin aikana seurauksena polymeeriin jääneestä halogeenista. Lisäksi tulee polymeerin molekyylipainojakautuma laajemmaksi kuin siinä tapauksessa, ettei käytetä pii- tai tinahalogeeniyhdistettä tai -organo-halogeeniyhdistettä katalyyttiä valmistettaessa. Täten voidaan valmistaa polymeerejä, joilla on valmistuksen kestäessä hyvät juoksevuusominaisuudet.

Tämän keksinnön yhteydessä käytettävä kiinteä kantaja on kantaja-aine, johon donori on koordinoitu magnesiumdihalogenidin kuten -dikloridin, -dibromidin, -dijodidin tai -difluoridin kanssa, magnesiumdikloridin ja magnesiumdibromidin ollessa suosituimmat.

Saadun katalyytin ominaisuuksia voidaan vaihdella jossain määrin donorin tyyppin ja määrän mukaan. Yleensä on suositeltavaa, että donoria lisätään määrä 0,1-10 moolia magnesiumdihalogenidin moolia kohti. Valmistettaessa titaanikatalyyttikomponenttia, jonka katalyyttijärjestelmä on aktiivisuudeltaan hyvä ja tekee mahdolliseksi jättää pois katalyyttijäännöksen käsittelyn polymeroinnin jälkeen, käytetään donoria edullisesti määrä vähintään 4 moolia, kaikkein mieluiten vähintään 6 moolia magnesiumdihalogenidimoolia kohti.

Tavallisesti käytetään vedetöntä magnesiumdihalogenidia. Tässä käytettynä termi "vedetön" ei sulje pois piiristään mahdollisuutta käyttää reagenssien sellaisia kaupallisia laatuja, joita myydään "vedettöminä" ja jotka sisältävät hyvin pieniä kosteusmääriä.

Jos donorin määrä on liian pieni, on katalyytin polymerointiaktiivisuus titaani- tai vanadiiniatomin yksikkömäärää kohti alhainen ja katalyytti antaa polymeerit ei-toivotusti karkeamuotoisina tai ultrahienoina osasina hiukkaskokojakautuman ollessa epätasainen. Donorilla esikäsittelyn seurauksena tulevat magnesiumdihalogenidihiuksaset hienojakoisemmiksi kuin ennen käsittelyä ja tuotteen infrapuna-absorption spektroskooppinen analyysi ja röntgenanalyysi osoittavat, että tuote on muuttunut magnesiumdihalogenidin ja donorin adduktiksi. Magnesiumdihalogenidikantajan reaktio donorin kanssa suoritetaan tavallisesti esimerkiksi lämpötilassa välillä -10 ja $+100^{\circ}\text{C}$. Reaktio edistyy tyydyttävästi huoneen lämpötilassa. Tavallisimmin on reaktiolämpötila $0-100^{\circ}\text{C}$, mieluiten $10-60^{\circ}\text{C}$. Joka tapauksessa käytetään sellaista lämpötilaa, ettei saatu addukti hajoa eikä muutu muiksi yhdisteiksi. Reaktioaika on tavallisesti 10 minuuttia - 2 tuntia. Tavallisesti suoritetaan reaktio typpi-ilmakehässä inerttisessä orgaanisessa väliaineessa. Esimerkkeinä väliaineista ovat polymerointiin käytetyt aineet, ja niihin kuuluvat heksaani, heptaani, petroli, bentseeni, ksyleeni ja fluoribentseeni.

Magnesiumdihalogenidin alkoholiaddukti valmistetaan muilla tavanomaisilla menetelmillä. Se voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla metallinen magnesium reaktioon kuivaa kloorivetyhappoa sisältävän etanolin kanssa, jotta muodostuu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ [Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 12, n:o 6, 901 (1967)].

Tämän keksinnön yhteydessä käytettäviä donoreja ovat vesi, tyydytetty tai tyydyttämätön alifaattinen alkoholi, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, tyydytetty tai tyydyttämätön alifaattinen karboksyylihappo, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, 1-12 hiiliatomia sisältävä tyydytetty alifaattinen karboksyylihappo, 1-2 hiiliatomia sisältävästä tyydytetystä alifaattisesta alkoholista muodostettu esteri, 1-12 hiiliatomia

sisältävästä tyydytetystä alifaattisesta karboksyylihaposta ja 2-12 hiiliatomia sisältävästä tyydyttämättömästä alifaattisesta alkoholista muodostettu esteri, 3-12 hiiliatomia sisältävästä tyydyttämättömästä alifaattisesta karboksyylihaposta ja 1-12 hiiliatomia sisältävästä tyydytetystä alifaattisesta alkoholista muodostettu esteri, 3-12 hiiliatomia sisältävästä tyydyttämättömästä alifaattisesta karboksyylihaposta ja 2-12 hiiliatomia sisältävästä tyydyttämättömästä alifaattisesta alkoholista muodostettu esteri, 7-12 hiiliatomia sisältävästä aromaattisesta karboksyylihaposta ja 1-12 hiiliatomia sisältävästä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä alifaattisesta alkoholista muodostettu esteri tai 3-13 hiiliatomia sisältävä ketoni.

Saatu magnesiumdihalogenidin donoriaddukti saatetaan sitten reaktioon Si- tai Sn-yhdisteen ja titaani- tai vanadiiniyhdisteen kanssa. Tämä reaktio voidaan suorittaa useiden eri suoritustapojen mukaan.

Edullisia suoritustapoja ovat esimerkiksi 1) menetelmä, jossa magnesiumdihalogenidin donoriaddukti saatetaan kosketukseen pii- ja/tai tinahalogeniyhdisteen kanssa ja sen jälkeen kosketukseen transitimetalliyhdisteen kanssa ja 2) menetelmä, jossa magnesiumdihalogenidin donoriaddukti saatetaan kosketukseen oleellisesti samanaikaisesti pii- ja/tai tinahalogeniyhdisteen ja transitimetalliyhdisteen kanssa. Kun osa magnesiumdihalogenidin donoriadduktia on käsitelty menetelmän 1) mukaisesti, käsitellään loppuosa menetelmän 2) mukaan ja saatua seosta käytetään transitimetalli-katalyyttikomponenttina a), tai kun toista pii- ja/tai tina-halogeniyhdisteistä sekä transitimetalliyhdistettä käytetään ylimäärin toisiinsa nähden, ei näiden yhdisteiden syötön alkamisen ja päättymisen tarvitse tapahtua samanaikaisesti. Siten voidaan kantaja-ainetta tuottava reaktio joskus suorittaa osittain erillään reaktion muusta osasta.

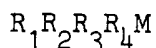
Magnesiumdihalogenidin donoriadduktin reaktio Si- tai Sn-yhdisteen ja titaani- tai vanadiiniyhdisteen kanssa voidaan suorittaa orgaanisen liuottimen läsnäollessa tai poissaollessa. Tällöin ei ole tarpeellista erottaa adduktia reaktiotuotejärjestelmästä, vaan Si- tai Sn-yhdiste ja Ti- tai V-yhdiste voidaan lisätä mieluummin reaktiotuotejärjestelmään, joka sisältää adduktin. Käytettäessä edellä kuvattua menetelmää 1) saatetaan magnesiumdihalogenidin donoriaddukti kosketukseen Si- ja/tai Sn-yhdisteen kanssa lämpötilassa $-20-100^{\circ}\text{C}$, mieluummin $20-40^{\circ}\text{C}$, ja kosketuksen tapahtuessa transitimetalliyhdisteeseen on lämpötila $-20-140^{\circ}\text{C}$, mieluiten $20-140^{\circ}\text{C}$. Käytettäessä menetelmää a) on reaktiolämpötila $-20-140^{\circ}\text{C}$, mieluiten $20-140^{\circ}\text{C}$.

Reaktioajaksi riittää noin 10 minuuttia - 5 tuntia. Tavallisesti käytetään Si- tai Sn-yhdistettä määrä mooleina vähintään 1/50 kertaa donorin moolimäärä, mieluiten vähintään (moolimäärä) 1/4 kertaa käytetty donorin moolimäärä. Ei ole tarpeellista käyttää sitä suuria määriä, vaan tavallisesti ovat riittäviä määrät 1/50-50 kertaa käytetty donorin moolimäärä. Jos määrä on liian pieni, pyrkii saadun polymeerin hiukkaskokojakautuma tulemaan epätasaiseksi. Lisäksi esiintyy pyrkimys jatkuvatoimiseen polymerointiin sopimattomien karkeiden hiukkasten muodostumiseen. Edelleen esiintyy taipumus vain alhaisen polymerointiaktiivisuuden omaavan katalyytin muodostumiseen. Mieluiten käytetään määriä, jotka ovat vähintään yli edellämainitun alarajan.

Saatettaessa magnesiumdihalogenidin donoriaddukti reaktioon Si- tai Sn-yhdisteen ja titaani- tai vanadiiniyhdisteen kanssa voidaan haluttaessa käyttää tavanomaisia sekoituslaitteita tai mekaanisia jauhatuslaitteita kuten kuulamylyä.

Reaktion lopussa muodostuu tuote, joka on liukenematon hiilivetyyn. Tuote voidaan erottaa hiilivetyliukoisesta aineksesta sellaisilla menetelmillä kuin suodattaminen, dekantointi ja muut sopivat kiinteä-neste-erotukseen käytettävät keinot. On edullista pestä tuote inerttisellä orgaanisella liuottimella, kuten heksaanilla, heptaanilla tai petrolilla. Näin saatua katalyyttikomponenttia a) voidaan käyttää sellaisenaan alistamatta sitä erityiseen lämpökäsittelyyn.

Si- tai Sn-yhdiste on Si:n halogeeniyhdiste, Sn:n halogeeniyhdiste, Si:n organohalogeeniyhdiste ja Sn:n organohalogeeniyhdiste, jonka kaava on



jossa M on Si tai Sn, R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 , jotka ovat samoja tai erilaisia, vetyä, 1-8 hiiliatomia sisältävää alkyylia, alkoksia, fenyyliä, 1-8 hiiliatomia sisältävää fenoksia tai halogeenia, jolloin vähintään yksi mainituista substituentteista on halogeeniatomi.

Titaani- ja vanadiiniyhdiste on yhdiste, jonka kaava on TiX_4 ; $Ti(OR)_{4-n}X_n$; VOX_3 tai VX_4 , joissa kaavoissa X on halogeeni, R on 1-12 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja n on nolla tai pienempi positiivinen luku kuin 4. Titaaniyhdisteet ovat suositumpia ja erityisesti yhdisteet, joiden kaava on TiX_4 , ennen kaikkea titaanitetrakloridi.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetään katalyyttikoostumusta, joka on yhdistelmä edellä kuvatusta siirtymämetalli-katalyyttikomponentista a) ja periodisen järjestelmän ryhmään I-III kuuluvan metallin organometalli-katalyyttikomponentista b).

Organometalliyhdistekatalyyttikomponentti b) saattaa olla esimerkiksi kaavan RM mukainen yhdiste, jossa kaavassa R on alkyyli- tai aryyli-ryhmä ja M on litium, natrium tai kalium, kaavan R_2M' mukainen yhdiste, jossa kaavassa E on edellä esitetyn määrittelyn mukainen ja M' on sinkki tai kadmium, kaavan $R_{2-1}MgX_1$ mukainen yhdiste, jossa kaavassa R on edellä esitetyn määrittelyn mukainen, X on halogeeniatomi ja 1 on nolla tai 1, kaavan $MAIR_4$ mukainen yhdiste, jossa kaavassa R ja M vastaavat edellä esitettyä määrittelyä, kaavan $R'_{3-m}AlX_m$ mukainen yhdiste, jossa kaavassa R' on vetyatomi tai alkyyli- tai aryyli-ryhmä, X on edellä esitetyn määrittelyn mukainen ja m on nolla tai positiivinen luku, joka ei ole suurempi kuin 3, kaavan $R'_{3-n}Al(OR)_n$ mukainen yhdiste, jossa kaavassa R' on edellä esitetyn määrittelyn mukainen ja n on positiivinen luku, joka on suurempi kuin 0, mutta ei suurempi kuin 3, sekä kaavan $RAI(OR)X$ mukainen yhdiste, jossa kaavassa R ja X ovat edellä esitetyn määrittelyn mukaisia.

Jos jossakin edellä esitettyssä kaavassa on kaksi tai useampia symboleista R, R' ja X, saattavat nämä olla samanlaisia tai erilaisia. Symbolien R ja R' esittämät alkyyliryhmät sisältävät edullisesti 1-12 hiiliatomia ja symbolien R ja R' esittämät aryyli-ryhmät ovat edullisesti fenyyli- ja bentsyyli-ryhmiä. X on mieluiten kloori tai bromi. Edellä mainituista organometalliyhdisteistä, jotka vastaavat kaavoja $R'_{3-m}AlX_m$, $R'_{3-n}Al(OR)_n$, $R_{2-1}MgX_1$, ovat esimerkkeinä trialkyyli-alumiiniyhdisteet, alkyylialumiinihalogenidit, alkyylialumiinihydritit, dialkyyli-sinkkiyhdisteet, dialkyylimagnesiumyhdisteet ja alkyylimagnesiumhalogenidit. Eri-tyisiin esimerkkeihin kuuluvat trietyylialuminium, dietyylialuminiumhydridi, tri-propyyli-aluminium, tributyyli-aluminium, dietyylialuminiumkloridi, dietyylialuminium-bromidi, dietyylialuminiumetoksidi, dietyylialuminiumfenoksidi, etyyli-aluminium-etoksikloridi ja etyyli-aluminiumseskvikloridi. Näistä ovat suosituimpia trialkyyli-aluminium, kuten trietyylialuminium ja tributyyli-aluminium, dialkyyli-aluminiumhydritit, kuten di-isobutyylialuminiumhydridi ja dialkyyli-aluminiumhalogenidit, kuten dietyylialuminiumkloridi.

Olefiinien polymerointi käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä suoritetaan edullisesti inerttisessä orgaanisessa nesteväliaineessa (tai inerttisessä orgaanisessa liuotuksessa). Siirtymämetallikatalyyttikomponentin a) määrä on edullisesti 0,001-0,5 mmol, laskettuna titaani- tai vanadiiniatomeina litraa kohti inerttistä orgaanista nestemäistä väliainetta. Periodisen järjestelmän ryhmien I-III metallin muodostaman organometalliyhdistekatalyyttikomponentin b) määrä on sopivasti vähintään 0,01 mol, edullisesti 0,01-50 mmol/l inerttistä orgaanista nesteväliainetta.

Olefiinien polymerointireaktio käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä voidaan suorittaa samalla tavoin kuin olefiinien polymerointi käytettäessä tavanomaisia Ziegler-tyyppisiä katalyyttejä. Reaktio suoritetaan siten, että happi ja vety ovat oleellisesti poissuljettuina. Käytetään sopivaa inerttistä orgaanista nesteväliainetta, esimerkiksi alifaattista hiilivetyä, kuten heksaania tai petroolia, ja olefiini sekä katalyytti ja haluttaessa joku muu olefiini ja/tai diolefiini syötetään väliaineeseen, jossa polymerointi suoritetaan.

Polymerointilämpötila on tavallisesti 20-200°C, edullisesti 50-180°C. Reaktio voidaan yleensä suorittaa paineessa 1-50 kp/cm², edullisesti 2-20 kp/cm². Reaktio suoritetaan mieluiten korotetussa paineessa. Molekyyli-painojakautuman säätö käytettäessä samanaikaisesti tämän keksinnön mukaista katalyyttikoostumusta ja vetyä tapahtuu tehokkaasti ei ainoastaan panoksittain toimivassa prosessissa vaan myös suoritettaessa olefiinien jatkuvaa polymerointia.

Käytettäessä tämän keksinnön mukaista katalyyttijärjestelmää on eräänä etuna se, että polymeerin saanti transitiometallin painoyksikköä kohti kohoaa, polymeerin saanti kantaja-aineen painoyksikköä kohti kohoaa huomattavasti ja saadulla polymeerillä on merkittävän korkea irtotiheys. Sen lisäksi saatu polymeeri ei ole suurina karkeina hiukkasina, vaan sen hiukkasten läpimitta on erittäin tasainen. Tästä johtuen tulee polymeerin poistaminen ja siirtäminen helpoksi jatkuvatoimisessa prosessissa ja jatkuvalla polymeroinnilla voidaan helposti tuottaa suuria polymeerimääriä käytettyä katalyytin painoyksikköä kohti. Koska lisäksi siirtymämetallin ja halogeenin määrät sekä saatuun polymeeriin sisältyvän kantajayhdisteen jäännösmäärät ovat erittäin pieniä, ei polyolefiinista tehtyjen artikkelien degeneroituminen tapahdu ilman, että näitä aineksia erityisesti poistetaan, ja tuotteet soveltuvat hyvin tavanomaisiin käyttötarkoituksiin. Tämän keksinnön yhteydessä käytettyjen magnesiumhalogenidien etuna on, että ne liukenevat veteen ja alkoholeihin. Silloin kun on tarpeellista poistaa katalyyttikomponentin jäännökset täydellisesti, esimerkiksi valmistettaessa ohuita lankoja tai kalvoja, on alkoholin ja/tai veden lisäyksellä siten helppo poistaa katalyyttikomponentit kokonaan, mukaanluettuna kantajayhdiste. Lisäksi on erittäin tunnusomaista, että tällöin tuskin esiintyy minkäänlaisia siirtymämetallikomponentin jäännösmääriä. Katalyyttijärjestelmissä, joissa ei käytetä kantajaa, ei voida välttää pieniä siirtymämetalliyhdisteen jäännösmääriä silloinkaan, kun jäännöskatalyytti alistetaan hajoittamiskäsittelyyn.

Kantaja-aineeseen saattaa sisältyä pieniä määriä muita metalleja kuten kalsiumia, alumiinia, sinkkiä, mangaania, rautaa, nikkeliä ja kobolttia.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tätä keksintöä. Näiden esimerkkien yhteydessä reaktiojärjestelmä suojattiin hapelta ja kosteudelta polymeroinnin alkamisesta sen päättymiseen saakka.

Esimerkit 1-7 sekä vertailuesimerkki 1

Katalyytin valmistus A

191 g kaupallista vedetöntä magnesiumhalogenidia suspendoitiin 2 litraan puhdistettua petrolia ja kutakin taulukossa 1 mainittua alkoholia lisättiin tipoit-
tain suspensioon lämpötilassa 50°C . Lisäämisen jälkeen seosta hämmennettiin 4 tuntia.

Sen jälkeen lisättiin seos, jossa oli 6 moolia kutakin taulukossa 1 mainittua transitiometalliyhdistettä ja 500 cm^3 kutakin taulukossa 1 mainittua pii- ja/tai tinahalogenidia, edellä mainittuun suspensioon donoriksi ja reaktio suoritettiin lämpötilassa 80°C 1 tunnin kuluessa. Reaktiotuote pestiin huolellisesti puhtaalla petrolilla kantajalla olevan katalyyttikomponentin saamiseksi.

Katalyytin valmistus B

191 g vedetöntä magnesiumdihalogenidiä suspendoitiin 2 litraan puhdasta petrolia ja lisättiin kutakin taulukossa 1 mainittua alkoholia suspensioon lämpötilassa 40°C donoriksi. Seosta hämmennettiin 4 tuntia.

Käytettiin kahta tiputussuppiloa ja toiseen niistä laitettiin 7 mol kutakin taulukossa 1 mainittua transitiometalliyhdistettä ja toiseen taulukossa 1 esitetty määrä kutakin taulukossa 1 mainittua pii- tai tinayhdistettä. Nämä yhdisteet lisättiin tipoitain jokseenkin samanaikaisesti suspensioon ja seos saatettiin reaktioon lämpötilassa 80°C 3 tunnin ajaksi. Reaktiotuote pestiin petrolilla kantajalla olevan katalyyttikomponentin saamiseksi.

Polymerointi

2 litran autoklaaviin panostettiin 1 litra petrolia, 1 mmol kutakin taulukossa 2 mainittua organoalumiiniyhdistettä ja 0,007 mmol, laskettuna titaani- tai vanadiinimetallina, kutakin edellämainitun kohdan A tai B mukaista katalyyttiä ja seos kuumennettiin lämpötilaan 80°C . Sen jälkeen kun vetyä oli lisätty painearvoon 4 kp/cm^2 , syötettiin eteeniä jatkuvasti siten, että autoklaavin kokonaispaine saavutti arvon 8 kp/cm^2 , ja polymerointia suoritettiin 2 tunnin ajan. Polymeeri erotettiin suodattamalla ja kuivattiin katalyyttiä poistamatta. Polymerointiolosuhteet ja tulokset, jotka koskevat kantajalla olevan komponentin valmistusta sekä lopullisen komponentin valmistusta, on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1

Äoe n:o	MgX ₂	Elektronin donori	Si/Sn-yhdiste	Siirtymämetalli-yhdiste	Valmistusmenetelmä	Kantajalla oleva komponentti	X'
		Tyyppi	Määrä x	Tyyppi	Määrä x	Ti, V	X'
Esim. 1	MgCl ₂	EtOH	6	SiCl ₄	10	TiCl ₄	632
2	"	"	10	"	18	"	605
3	"	"	4	SnCl ₄	8	"	647
4	"	n-HexOH	5	SiCl ₄	10	"	622
5	MgBr ₂	EtOH	6	SiCl ₄	10	Ti(OEt)C ₃	635
6	"	MeOH	6	SiBr ₄	14	TiBr ₄	627
7	MgCl ₂	n-OctOH	4	SnCl ₄	10	TiCl ₄	661
Vertailu-esimerkki 1	"	EtOH	6	--	--	"	683

x: Mg-moolia kohti käytetty moolimäärä

xx: Siirtymämetalliyhdisteen kanssa yhdessä käytetty moolimäärä

Ti, V: Siirtymämetallin atomimäärä (mg/g) kantajalla olevan komponentin grammaa kohti

X': Halogeeniatomimäärä (mg/g) kantajalla olevan katalyyttikomponentin grammaa kohti

Me: metyyliiryhmä, Et: etyyliiryhmä, Hex: heksyyliiryhmä, Bu: butyyliiryhmä,

Oct: oktyyliiryhmä, X: halogeeni.

Taulukko 2

Koe	Organometalli- yhdiste	Kantaja- komponentin määrä, mg	Saanto g	Irtotiheys g/cm ³	Sulaindeksi	Polymeroitumis- aktiivisuus	Mw — Mn	Polymeerin hiukkaskokojakautuma, mesh, paino-%					
						metallia kohti	kantajaa kohti	<42	42-60	60-100	100-150	>150	
1	Et ₃ Al	4,73	381	0,353	3,05	54400	80500	6,4	4,7	18,8	31,5	19,5	25,5
2	i-Bu ₂ AlH	4,05	350	0,346	2,98	50000	86400	6,3	5,2	22,7	34,6	21,1	16,4
3	Et ₂ AlCl	6,11	137	0,351	0,65	19600	22400	6,6	4,9	19,9	35,8	18,8	20,6
4	Et ₃ Al	4,48	322	0,327	3,11	46000	71900	6,9	5,2	25,4	34,6	22,5	12,3
5	Et ₃ Al	4,60	293	0,334	2,98	41900	63700	6,1	5,1	26,1	36,4	19,2	13,2
6	EtAlCl ₂	4,94	116	0,301	0,46	16600	23500	6,0	5,0	27,4	35,9	19,8	11,9
7	n-Hex ₃ Al	6,59	298	0,317	3,07	42600	45200	5,8	4,9	25,5	33,8	17,3	18,5
vertai- luesi- merkki	Et ₃ Al	8,24	101	0,291	1,21	14400	12300	3,5	51,3	29,2	10,2	6,4	1,9
1													

Metallia kohti: Polymeerin määrä, g/mmol kannattajalla olevan siirtymämetallin moolia kohti

Kantajaa kohti: Polymeerin saanti, g/g kantajakannatteisen katalyyttikomponentin grammaa kohti.

Esimerkki 8 ja vertailuesimerkki 2

Autoklaaviin, jonka tehollinen kapasiteetti oli 2 litraa, syötettiin jatkuvasti 1 litra tunnissa heksaania, 1 mmol tunnissa trietyylialumiinia sekä kutakin esimerkin 1 ja vertailuesimerkin 1 mukaisesti valmistettua kantajalla olevaa katalyyttikomponenttia (0,007 mmol laskettuna titaanina) ja eteeniä lisättiin nopeudella 300 g tunnissa. Samanaikaisesti syötettiin vetyä autoklaaviin, niin että saadun polyeteenin sulaindeksi pysyi arvossa 0,2-0,5, ja toimintaa ylläpidettiin jatkuvasti 180 tuntia. Tunnissa muodostui noin 300 g polyeteeniä ja työskentely oli helppoa eikä esiintynyt minkäänlaisia häiriöitä. Käytettäessä vertailuesimerkin 1 katalyyttiä polymeerin poislasku kuitenkin epäonnistui sen jälkeen, kun 10 tuntia oli kulunut polymeroinnin alkamisesta, koska muodostui suuri määrä polymeeriä, jonka osaset olivat suunnilleen riisiryynin kokoisia. Työskentely oli keskeytettävä.

Esimerkki 9

0,014 mmol, titaaniksi laskettuna, esimerkin 1 mukaista kantajalla olevaa katalyyttikomponenttia sekä 3 mmol trietyylialumiinia laitettiin 1 litraan paloöljyä ja syötettiin vetyä paineella 3 kp/cm². Sitten seokseen johdettiin kaasumaista eteenin ja propeenin seosta, joka sisälsi 1,5 mooli-% propeenina, lämpötilassa 80°C ja polymerointia suoritettiin 2 tunnin ajan samalla, kun kokonaispaine pidettiin arvossa 7 kp/cm². Saadun eteeni/propeenikopolymeerin määrä oli 311 g ja kopolymeerin sulaindeksi oli 1,8 ja se sisälsi 3 metyyliiryhmää 1 000 hiihiä kohti.

Esimerkit 10 ja 11 sekä vertailuesimerkit 2 ja 3

MgCl₂·5CH₃COOC₄H₉ ja MgCl₂·3CH₃COC₂H₅ valmistettiin synteettisesti ja molempia suspendoitiin 2 moolia yhteen litraan etanolia. Suspensioon lisättiin 5 moolia titaanitetrakloridia ja 20 moolia piitetetrakloridia ja seosta hämmennettiin 1 tunti lämpötilassa 120°C. Reaktion jälkeen pestiin kiinteäaineosuus kantajalla olevan katalyytin muodostamiseksi. Vertailun vuoksi toistettiin edellä kuvattu menettely sillä erolla, että piitetetrakloridia ei käytetty kantajalla olevan katalyyttikomponentin muodostamiseen.

Polymerointi

Polymerointi suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1 on kuvattu sillä erolla, että kantajalla olevan katalyyttikomponentin titaanimetallin määrä muutettiin arvoon 0,01 mmol/l etanolia. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Koe	Kantajakatalyyttikomponentti			Polymeroinnin tulokset				Polymeroitumis- aktiivisuus g/Ti- mmol kantaja	Hiukkaskokojakautuma paino-%					
	Elektronin donoriadduktin kemiallinen koostumus	Kantajalla oleva määrä x Ti	Käytetty määrä mg	Saatu määrä g	Irtotiheys g/cm ³	Sulaindeksi			<42	42-60	60-100	100-150	>150	
Esim. 10	MgCl ₂ .													
	5CH ₃ COOC ₄ H ₉	51	9,43	229	0,319	2,91		22900	24300	12,3	36,2	25,5	15,3	10,7
Vertailu- esim. 2	"	142	3,38	52	0,250	0,65		5200	15400	52,9	34,2	12,4	0,5	-
Esim. 11	MgCl ₂ .													
	3CH ₃ COC ₂ H ₅	42	10,14	194	0,310	2,83		19400	19400	18,2	40,5	21,1	12,1	8,1
Vertailu- esim. 3	"	110	4,36	42	0,251	0,45		4200	9600	60,0	32,0	6,3	1,0	0,7

x Kantajalla oleva määrä: Titaaniatomien määrä mg/g kantajakannatteisen komponentin grammaa kohti.

57601

Esimerkki 12

2 g vedetöntä magnesiumkloridia liuotettiin 20 cm³:iin etanolia. Yhden litran pulloon laitettiin 200 cm³ petrolia, 4 cm³ titaanitetrakloridia ja 30 cm³ piitetrakloridia. Samalla sekoittaen lisättiin magnesiumkloridin etanoliliuos tiipoittain lämpötilassa 80°C. Lisäämisen jälkeen seosta hämmennettiin 1 tunti lämpötilassa 100°C syntyneen kiinteän yhdisteen saostamiseksi. Päälläoleva neste pestiin huolellisesti heksaanilla. Todettiin, että 81 mg titaania oli grammaa kohti kantajakatalyyttikomponenttia. Eteeniä polymeroitiin esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa käyttämällä tätä katalyyttiä väkevyytenä 0,007 mmoolia, laskettuna titaaniatomina, sekä 1 mmol trietyylialumiinia. Saatiin 394 g polyeteeniä, jonka sulaindeksi oli 5,12 ja irtotiheys 0,330 g/cm³. Tämä määrä vastaa 56300 g/Ti mol kohti ja 94900 g/g kantajakatalyyttikomponenttia. Polymeerin hiukkaskokojakautuma oli sellainen, että se sisälsi 3,1 paino-% hiukkasia, joiden koko oli yli 42 mesh, 16,6 % hiukkasia 42-60 mesh, 38,4 % hiukkasia 60-100 mesh, 31,7 % hiukkasia 100-150 mesh ja 10,2 % hiukkasia, jotka olivat hienompia kuin 150 mesh.

Esimerkki 13

0,01 mmol esimerkin 1 mukaisesti valmistettua katalyyttiä ja 1 mmol trietyylialumiinia pantiin 1 litraan petrolia ja lämpötilassa 80°C lisättiin nopeudella 200 g/h eteeniä, joka sisälsi 10 tilavuus-% butadieeniä. Yhden tunnin kuluttua saatiin 184 g polyeteeniä, jonka tiheys oli 0,930 g/cm³ ja jossa ei ollut enempää kuin 1 metyyliiryhmä, 5,9 transvinyyliryhmää ja 0,3 vinyyliryhmää 1 000 hiiliatomia kohti.

Esimerkit 14-23 ja vertailuesimerkit 4 ja 5.

Katalyytin valmistus

Taulukossa 4 mainittuja vedettömiä magnesiumdihalogenideja suspendoitiin kutakin 200 g 2 litraan petrolia ja taulukossa 4 mainittuja elektronidonoreja lisättiin tiipoittain seokseen 1 tunnin kuluessa huoneen lämpötilassa. Lisäämisen jälkeen seosta hämmennettiin 1 tunti ja sitten lisättiin kutakin pii- tai tinahalogenidia tiipoittain 1 tunnin kuluessa. Sen jälkeen lisättiin 15 moolia kutakin siirtymämetalliyhdistettä ja samalla hämmennetään kuumennettiin seosta lämpötilassa 90°C 1 tunti. Reaktiotuote pestiin huolellisesti puhdistetulla petrolilla ylimääräisen titaani- tai vanadiinihalogenidin poistamiseksi.

Polymerointi

2 litran autoklaaviin pantiin 1 litra petrolia, 1 mmol alkyylialumiiniyhdistettä sekä kantajakatalyyttikomponenttia määrä, joka vastasi 0,007 mmol titaani- tai vanadiinimetallia, ja seos kuumennettiin lämpötilaan 80°C. Vetyä syötettiin paineella 4 kp/cm² ja eteeniä lisättiin siten, että kokonaispaine kohosi arvoon 8 kp/cm² ja polymerointia suoritettiin 2 tuntia. Saatua polymeeri erotettiin suodattamalla ja kuivattiin katalyyttiä poistamatta. Taulukossa 4 on esitetty tiedot, jotka koskevat kantajakatalyyttikomponentin valmistusta ja saatua komponenttia. Polymerointiolosuhteet ja saadut tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 4

Koe	MgX ₂	Elektronin donori Tyyppi	Määrä x	Si tai Sn-yhdiste Tyyppi	Määrä xx	Tyyppi	Transitiometalliyhdiste Ti, V	X'
Esim. n:o 14	MgCl ₂	EtOH	6	SiCl ₄	1,25	TiCl ₄	76	485
15	"	n-HexOH	6	"	5	"	66	512
16	"	MeOH	6	SnCl ₄	6	Ti(OEt)Cl ₃	64	488
17	MgBr ₂	EtOH	6	SiCl ₄	2	TiBr ₄	64	594
18	MgCl ₂	MeCO ₂ Et	6	SiCl ₄	3	"	55	634
19	"	MeCOEt	6	SnCl ₄	6	TiCl ₄	50	622
20	"	EtOH	6	MeSnCl ₃	2	VCl ₄	71	585
21	"	"	10	SiCl ₄	10	TiCl ₄	78	650
22	"	"	4	"	6	"	49	572
Vertailu- esim. 4	MgCl ₂	EtOH	6	-	0	TiCl ₄	41	683
5	"	MeCO ₂ Et	6	-	0	TiBr ₄	32	715

x, xx: Mol/mmol Mg

Ti, V: Siirtymämetalliatomien määrä mg/g, joka on kantajalla grammaa kohti katalyyttikomponenttia

X': Halogeeniatomien määrä mg/g, joka on kantajalla grammaa kohti katalyyttikomponenttia

Me: metyyliiryhmä, Et: etyyliiryhmä, Hex: heksyyliiryhmä, Bu: butyyliiryhmä, X: halogeeni.

Taulukko 5									
Koe	Organo- metalli- yhdiste	Kantaja- kompo- nentti	Saatu määrä g	Irtotiheys g/cm ³	Sulaindeksi	Polymeeroituminen metallia kantajaa kohti	$\bar{M}_w$ paino-%	Polymeerin hiukkaskokojakautuma, mesh, $\bar{M}_n$	
Esim.									
14	Et ₃ Al	4,43	364	0,351	2,64	52000	5,9	5,3 20,0 33,9	18,4 15,2 7,1
15	iBu ₃ Al	5,10	317	0,338	2,44	45300	5,3	4,8 36,6 36,8	12,2 2,0 4,6
16	iBu ₂ AlH	5,26	285	0,342	2,61	40700	5,5	3,5 20,1 39,7	21,9 14,3 0,5
17	Et ₃ Al	5,26	288	0,330	2,88	41100	5,3	5,0 21,8 36,5	21,4 10,0 5,3
18	Et ₂ AlCl	6,14	132	0,325	0,65	18900	5,6	3,9 35,5 31,1	18,5 7,1 3,9
19	EtAlCl ₂	5,66	128	0,326	0,31	11100	6,1	4,0 34,3 36,5	18,1 6,1 1,1
20	Et ₂ AlCl	4,92	39	0,274	0,14	5600	4,3	10,9 34,0 42,6	6,5 2,1 3,5
21	Et ₃ Al	4,32	351	0,333	2,35	50100	5,6	4,0 29,2 44,6	17,6 3,2 1,4
22	"	6,86	286	0,315	2,66	40900	5,8	10,3 36,3 40,7	12,2 0,6 0,2
vertailu esim.									
4	Et ₃ Al	8,23	101	0,291	1,21	14400	3,5	51,3 29,2 10,2	6,4 1,8 0,1
5	Et ₂ AlCl	10,44	69	0,285	0,27	9900	3,2	83,5 3,9 4,6	2,6 2,3 2,3

Kantajakomponentti: Kantajakatalyyttikomponentin määrä (mukaanluettuna kantaja-aineen paino, mg)

Metallia kohti: Saatu polymeerimäärä g/g kantajan siirtymämetallin mmoolia kohti

Kantajaa kohti: Saatu polymeerimäärä g/g siirtymämetalliyhdistettä kantavan aineen grammaa kohti

Esimerkit 23 ja 24 sekä vertailuesimerkit 6 ja 7

Teholliselta kapasiteetiltaan 2 litran autoklaaviin syötettiin jatkuvasti 1 litra tunnissa heksaania, 1 mmol/h trietyylialumiinia ja esimerkeissä 14 ja 21 sekä vertailuesimerkeissä 4 ja 5 kuvatuilla tavoilla valmistettuja kantajakannatteisia katalyyttejä (0,007 mmoolia laskettuna titaanipitoisuuden perusteella) ja eteeniä syötettiin nopeudella 300 g/h. Samaan aikaan syötettiin vetyä saadun polyeteenin sulaindeksiin pysyttämiseksi arvossa 0,2-0,5, ja toimintaa jatkettiin 180 tuntia. Tulokset on esitetty taulukossa 6. Esimerkeissä 25 ja 26 toimi menetelmä joustavasti. Vertailuesimerkissä 6 (jossa käytettiin esimerkin 4 mukaisesti valmistettua kantajakannatteista katalyyttiä) polymeerin poislasku kuitenkin epäonnistui 10 tuntia polymeroinnin alkamisen jälkeen, koska suuri määrä polymeeriä oli riisiryynin kokoista, ja toiminta oli keskeytettävä. Edelleen vertailuesimerkissä 7 (jossa käytettiin vertailuesimerkin 5 mukaista kantajakannatteista katalyyttikomponenttia) epäonnistui polymeerin poislasku 3 tuntia polymeroinnin alkamisen jälkeen. Polymeeri myös sulii, koska ei ollut mahdollista poistaa polymerointilämpöä, ja toimintaa oli mahdotonta jatkaa.

Taulukko 6

Koe	Kantaja-katalyyttikomponentti	Keskimääräinen polymeerin saantomäärä g/h	180 tunnin kuluttua polymeroinnin alkamisesta saadun polymeerin hiukkaskokojakautuma, mesh					
			<42	42-60	60-100	100-150	150-200	>200
Esim. 23	Esim. 14 mukaan valmistettu komponentti	300	5,0	37,4	34,4	11,2	9,0	2,8
Esim. 24	Esim. 21 mukaan valmistettu komponentti	300	3,6	28,6	34,6	15,2	12,2	5,8

Esimerkki 25

0,014 mmol, titaaniksi laskettuna, kantajakatalyyttikomponenttia, joka oli valmistettu esimerkin 14 mukaan, ja 3 mmol trietyylialumiinia laitettiin 1 litraan petrolia ja vetyä syötettiin paineella 3 kp/cm². Eteenin ja propeenin kaasumaista seosta, jossa propeenipitoisuus oli 1,5 mooli-%, syötettiin lämpötilassa 80°C ja polymerointia suoritettiin 2 tuntia kokonaispaineessa 7 kp/cm². Eteeni/propeenikopolymeeriä saatiin 295 g, ja kopolymeerin sulaindeksi oli 1,2 ja se sisälsi 3 metyyliiryhmää 1 000 hiiliatomia kohti.

Esimerkki 26

1 litra petrolia pantiin 2 litran pulloon ja lisättiin 0,2 mmol, titaaniksi laskettuna, kantajakatalyyttikomponenttia, joka oli valmistettu esimerkin 19 mukaan, ja 2 mmol trietyylialumiinia. Seos kuumennettiin lämpötilaan 70°C . Propeenä syötettiin ilmakehän paineessa, kunnes propeenin absorptio päättyi ja sitten suoritettiin polymerointia 1 tunti. Saatiin 139 g polypropeenä, jonka kiehuvan heptaaniuutteen jäännös oli 46 %.

Esimerkit 27-29

1 mooli vedetöntä magnesiumdikloridia suspendoitiin 850 cm^3 :in puhdistettua heksaania ja lisättiin kutakin taulukossa 7 mainittua elektronidonoria tiipoitain lämpötilassa 35°C 1 tunnin kuluessa. Seosta hämmennettiin 30 minuuttia lämpötilassa $35-40^{\circ}\text{C}$ ja piiyhdiste lisättiin lämpötilassa 50°C . Seos haihdutettiin kuiviin lämpötilassa 40°C ja paineessa 0,5 mmHg. Saatuun kiintoaineeseen lisättiin 500 cm^3 titaanitetrakloridia ja seosta reagoitettiin lämpötilassa 120°C 1 tunti. Reaktiotuote pestiin huolellisesti heksaanilla ja ylimääräinen titaaniyhdiste poistettiin.

Eteeni polymeroitiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7

Esim.	Elektronin donorit		Si-yhdiste		Siirtymämetalliyhdiste		Eteenin polymerointi						
	Tyyppi	Määrä x	Tyyppi	Määrä x	Tyyppi	Ti mg/g katalyyttiä	mg Cl/g katalyyttiä	Polymeroitumis- aktiivisuus metallia kantajaa kohti	Sulaindeksi	Irto- tiheys	Hiukkaskoko- jakautuma, paino-%		
27	H ₂ O	2	SiCl ₄	10	TiCl ₄	51	522	33 000	35 000	4,51	0,32	9,5	4,2
28	C ₃ H ₇ COOH	4	SiCl ₄	10	TiCl ₄	64	594	18 500	24 700	1,46	0,30	6,6	4,4
29	Etanoli	6	SiHCl ₃	5	TiCl ₄	62	521	38 500	49 700	3,15	0,32	4,1	3,7

x, xx mol/mol Mg

Esimerkit 30-36 sekä vertailuesimerkit 8 ja 9

Katalyytin valmistus

200 g vedetöntä magnesiumidihalogenidia suspendoitiin 2 litraan puhdistettua petrolia ja kutakin taulukossa 8 mainittua elektronidonoria lisättiin tiipittain huoneen lämpötilassa 1 tunnin kuluessa. Lisäämisen jälkeen seosta hämmennettiin 1 tunti, ja sitten lisättiin piin tai tinan halogenidia huoneen lämpötilassa 1 tunnin kuluessa. Sen jälkeen lisättiin 15 moolia transitiometalliyhdistettä ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 90°C 1 tunti samalla hämmennäen. Reaktiotuote pestiin huolellisesti puhdistetulla petrolilla ylimääräisen titaani- tai vanadiinihalogenidin poistamiseksi.

Polymerointi 2 litran autoklaaviin laitettiin 1 litra petrolia, 1 mmol alkyylialumiiniyhdistettä ja 0,007 mmoolia, laskettuna titaaniksi tai vanadiiniksi, kantajakannatteista katalyyttiä ja seos kuumennettiin lämpötilaan 80°C. Vetyä lisättiin paineella 4 kp/cm² ja sitten syötettiin jatkuvasti eteeniä, niin että kokonaispaine kohosi arvoon 8 kp/cm² ja polymerointia suoritettiin 2 tuntia. Polymeeri erotettiin suodattamalla ja kuivattiin katalyyttiä poistamatta. Kantajakannatteisen katalyytin valmistusta ja saatua komponenttia koskevat tiedot on esitetty taulukossa 8 sekä polymerointiolosuhteet ja saadut tulokset taulukossa 9.

Taulukko 8

Koe	MgX ₂	Elektronin donori		Si- tai Sn-yhdiste		Transitiometalliyhdiste		
		Tyyppi	Määrä x	Tyyppi	Määrä xx	Tyyppi	Ti, V	X'
Esim.								
30	MgCl ₂	EtOH	6	SiCl ₄	1,25	TiCl ₄	76	485
31	"	n-HexOH	6	"	5	"	66	512
32	"	MeOH	6	SnCl ₄	6	Ti(OEt) ₃	64	488
33	MgBr ₂	EtOH	6	SiCl ₄	2	TiBr ₄	64	594
34	MgCl ₂	MeCO ₂ Et	6	SiCl ₄	3	"	55	634
35	"	"	10	"	10	TiCl ₄	78	650
36	"	"	4	"	6	"	49	572
Vertailuesim.								
8	"	EtOH	6	-	0	TiCl ₄	41	683
9	"	MeCO ₂ Et	6	-	0	TiBr ₄	32	715

x, xx: mol/mmol Mg

Ti, V: Siirtymämetallin atomimäärä, mg/g, kantaja-aineen kannattaman katalyytin grammaa kohti

X': Halogeenin atomimäärä, mg/g, kantaja-aineen kannattaman katalyyttikomponentin grammaa kohti

Me: metyyli-ryhmä, Et: etyyli-ryhmä, Hex: heksyyli-ryhmä, Bu: butyyli-ryhmä,

X: halogeeni.

Taulukko 9

Koe Organo- metalli- yhdiste	Kantaja- komponentti	Saanto g	Irto- tiheys g	Sula- indeksi	Polymeroituminen metallia kantajaa kohti	$\bar{M}_n$ kohti	Polymerin hiukkaskokojakautuma, mesh, paino-%	$\bar{M}_w$	<4,2	4,2-60	60-100	100-150	150-200	>200
esim.														
30 Et ₃ Al	4,43	364	0,351	2,64	52000	82200	5,9	5,3	20,0	33,9	18,4	15,2	7,1	
31 iBu ₃ Al	5,10	317	0,338	2,44	45300	62200	5,3	4,8	36,6	36,8	12,2	2,0	4,6	
32 iBu ₂ AlH	5,26	285	0,342	2,61	40700	54200	5,5	3,5	20,1	39,7	21,9	14,3	0,5	
33 Et ₃ Al	5,26	288	0,330	2,88	41100	54800	5,3	5,0	21,8	36,5	21,4	10,0	5,3	
34 Et ₂ AlCl	6,14	132	0,325	0,65	18900	21500	5,6	3,9	35,5	31,1	18,5	7,1	3,9	
35 Et ₃ Al	4,32	351	0,333	2,35	50100	81300	5,6	4,0	29,2	44,6	17,6	3,2	1,4	
36 "	6,86	286	0,315	2,66	40900	41700	5,8	10,3	36,3	40,7	12,2	0,6	0,2	
vertai- luesim.														
8 Et ₃ Al	8,23	101	0,291	1,21	14400	12300	3,5	51,3	29,2	10,2	6,4	1,8	0,1	
9 Et ₂ AlCl	10,44	69	0,285	0,27	9900	6600	3,2	83,5	3,9	4,6	2,6	2,3	2,3	

Kantaja komponentti: Määrä, mg, grammaa kohti kantajakatalyyttikomponenttia (mukaanluettuna kantaja-aineen paino)

Metallia kohti: Polymeerin saatu määrä, g/mm³, kantajan kannattaman siirtymmetallin mmol kohti

Kantajaa kohti: Polymeerin saatu määrä, g/g, kantajan kannattaman siirtymämetalliyhdisteen grammaa kohti.

Vertailuesimerkki 10

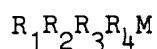
Yksi mooli vedetöntä magnesiumdikloridia suspendoitiin yhteen litraan petroolia ja suspensioon lisättiin 6 moolia etanolia. Seosta hämmennettiin lämpötilassa 40°C 1 tunti. Sitten lisättiin 2,5 moolia dietyyli-aluminiumkloridia ja sen jälkeen 1,5 moolia TiCl_4 . Reaktio suoritettiin lämpötilassa 120°C 1 tunnin kuluessa. Kun kiintoaine erotettiin ja analysoitiin todettiin, että grammaa kohti kiintoainetta oli 65 mg Ti atomeja.

Näin valmistettua katalyyttiä lisättiin yhteen litraan petroolia 0,01 mmoolia, titaaniksi laskettuna, ja lisättiin vielä 2 mmol $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$. Eteeniä polymeroitiin tässä järjestelmässä 2 tuntia lämpötilassa 80°C samalla kun johdettiin vetyä paineella 4 kp/cm^2 . Eteenin osapaine oli 4 kp/cm^2 . Polymeeriä ei muodostunut.

Patenttivaatimukset:

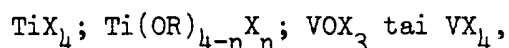
1. Tapa homopolymeroida tai sekapolymeroida eteeniä, propeenia, eteenin ja jonkin toisen α -olefiinin seosta, eteenin tai propeenin ja diolefiinin seosta tai eteenin, jonkin toisen α -olefiinin ja diolefiinin seosta sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka koostuu a) siirtymämetallikatalyyttikomponentista, joka on valmistettu saattamalla titaani- tai vanadiiniyhdiste reagoimaan kiinteään magnesiumiyhdistekantajajan kanssa, ja b) metalliorganista yhdistettä olevasta katalyyttikomponentista, joka yhdiste on periodiseen järjestelmän ryhmään I-III kuuluvan metallin yhdiste, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetallikatalyyttikomponentti on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään (i) kiinteä kantaja, joka on additioyhdiste, joka on saatu magnesiumidihalogenidista ja elektroninluovuttajasta, joka on vesi; tyydytetty tai tyydyttämätön, 1-12 hiiliatomia sisältävä alifaattinen alkoholi; tyydytetty tai tyydyttämätön, 1-12 hiiliatomia sisältävä alifaattinen karboksyylihapo; tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydyttämättömän, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydyttämättömän, 3-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydyttämättömän, 3-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydyttämättömän, 2-12 hiiliatomia sisältävän alkoholin muodostama esteri; 7-12 hiiliatomia sisältävän aromaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn tai tyydyttämättömän, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tai 3-13 hiiliatomia sisältävä alifaattinen ketoni,

(ii) Si- tai Sn-yhdiste, jonka kaava on



jossa M on Si tai Sn ja R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyatomia, 1-8 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää, fenyyliiryhmää, 1-8 hiiliatomia sisältävää alkoksiryhmää, fenoksiryhmää tai halogeeniatomia, jolloin vähintään yksi mainituista substituentaista on halogeeniatomi, ja

(iii) titaani- tai vanadiiniyhdiste, jonka kaava on



joissa kaavoissa X on halogeeniatomi, R on 1-12 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja n on nolla tai positiivinen luku, joka on pienempi kuin 4, ja että Si- tai Sn-yhdisteen moolimäärä on vähintään 1/50 kertaa elektroninluovuttajan moolimäärä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että homopolymerointi tai sekapolymerointi suoritetaan inertissä, orgaanisessa, nestemäisessä väliaineessa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetallin määrä on 0,001-0,5 mmol laskettuna siirtymämetalliatomeina litraa kohden inerttiä orgaanista liuotinta, ja metalliorgaanisen katalyyttikomponenttiyhdisteen määrä on 0,01-50 mmol laskettuna metalliatomeina litraa kohden inerttiä orgaanista liuotinta.

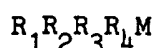
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että magnesiumdihalogeniidi on magnesiumdikloridi tai magnesiumdibromidi.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukaisessa tavassa käytetty katalyytti, joka koostuu

a) siirtymämetallikatalyyttikomponentista, joka on valmistettu saattamalla titaani- tai vanadiiniyhdiste reagoimaan kiinteän magnesiumyhdistekantajan kanssa, ja b) metalliorgaanisesta katalyyttikomponentista, joka yhdiste on periodiseen järjestelmän ryhmiin I-III kuuluvan metallin yhdiste, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetallikatalyyttikomponentti on valmistettu saattamalla reagoimaan keskenään

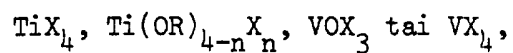
(i) kiinteä kantaja, joka on additioyhdiste, joka on saatu magnesiumdihalogenidista ja elektroninluovuttajasta, joka on vesi; tyydytetty tai tyydyttämätön, 1-12 hiiliatomia sisältävä alifaattinen alkoholi; tyydytetty tai tyydyttämätön, 1-12 hiiliatomia sisältävä alifaattinen karboksyylihappo; tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydyttämättömän, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydyttämättömän, 3-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tyydyttämättömän, 3-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon ja tyydyttämättömän, 2-12 hiiliatomia sisältävän alkoholin muodostama esteri; 7-12 hiiliatomia sisältävän aromaattisen karboksyylihapon ja tyydytetyn tai tyydyttämättömän, 1-12 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin muodostama esteri; tai 3-13 hiiliatomia sisältävä alifaattinen ketoni,

(ii) Si- tai Sn-yhdiste, jonka kaava on



jossa M on Si tai Sn ja R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyatomia, 1-8 hiiliatomia sisältävää alkyyli-ryhmää, fenyyli-ryhmää, 1-8 hiiliatomia sisältävää alkoksiryhmää, fenoksi-ryhmää, tai halogeeniatomia, jolloin vähintään yksi mainituista substitueista on halogeeniatomi, ja

(iii) titaani- tai vanadiiniyhdiste, jonka kaava on



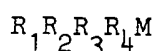
joissa kaavoissa X on halogeenatomi, R on 1-12 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä ja n on nolla tai positiivinen luku, joka on pienempi kuin 4, ja että Si- tai Sn-yhdisteen moolimäärä on vähintään 1/50 kertaa elektroninluovuttajan moolimäärä.

Patentkrav:

1. Sätt att homopolymerisera eller sampolymerisera etylen, propylen, en blandning av etylen eller en annan α -olefin, en blandning av etylen eller propylen och en diolefin eller en blandning av etylen, en annan α -olefin och diolefin i närvaro av en katalysator bestående av a) en katalysatorkomponent av en transitionsmetall framställd genom reaktion av en titan- eller vanadinförening med en fast bärare av en magnesiumförening, och b) en katalysatorkomponent av en metallorganisk förening av en metall tillhörande gruppen I-III i det periodiska systemet, k ä n n e t e c k n a t därav, att transitionsmetallkomponenten framställdes genom att omsätta med varandra

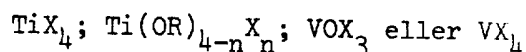
(i) en fast bärare, vilken utgöres av en additionsförening erhållen av en magnesiumdihalogenid och en elektrondonator, vilken utgöres av vatten; en mättad eller omättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en mättad eller omättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en mättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer och en mättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en mättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer och en omättad alifatisk alkohol med 2-12 kolatomer; en ester bildad av en omättad alifatisk karboxylsyra med 3-12 kolatomer och en mättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en omättad alifatisk karboxylsyra med 3-12 kolatomer och en omättad alifatisk alkohol med 2-12 kolatomer; en ester bildad av en aromatisk karboxylsyra med 7-12 kolatomer och en mättad eller omättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; eller en alifatisk keton med 3-13 kolatomer,

(ii) en Si- eller Sn-förening med formeln



vari M är Si eller Sn och R_1 , R_2 , R_3 och R_4 , vilka kan vara lika eller olika, betecknar en väteatom, en alkylgrupp med 1-8 kolatomer, en fenylgrupp, en alkoxygrupp med 1-8 kolatomer, en fenoxigrupp eller en halogenatom, varvid minst en av nämnda substituent utgöres av en halogenatom, och

(iii) en titan- eller vanadinförening med formeln



i vilka formler X är en halogenatom, R är en alkylgrupp med 1-12 kolatomer och n är noll eller ett positivt tal mindre än 4, och att molmängden av Si- eller Sn-föreningen är minst 1/50 gånger molmängden av elektrondonatorn.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att homopolymeriseringen eller sampolymeriseringen utföres i ett inert, organiskt, vätskeformigt medium.

3. Sätt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av transitionsmetallen är 0,001-0,5 mmol beräknat i transitionsmetallatomer per liter inert organiskt lösningsmedel, och mängden av den metallorganiska katalysator-komponenten är 0,01-50 mmol beräknat i metallatomer per liter inert organiskt lösningsmedel.

4. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesiumdihalogeniden utgöres av magnesiumdiklorid eller magnesiumdibromid.

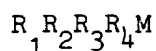
5. Katalysator använd vid sättet enligt något av patentkraven 1-4 och bestående av

a) en katalysatorkomponent av en transitionsmetall framställd genom reaktion av en titan- eller vanadinförening med en fast bärare av en magnesiumförening, och

b) en katalysatorkomponent av en metallorganisk förening av en metall tillhörande grupperna I-III i det periodiska systemet, k ä n n e t e c k n a t därav, att transitionsmetallkomponenten framställts genom att omsätta med varandra

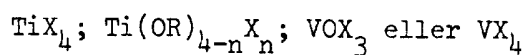
(i) en fast bärare, vilken utgöres av en additionsförening erhållen av en magnesiumdihalogenid och en elektrondonator, vilken utgöres av vatten; en mättad eller omättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en mättad eller omättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en mättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer och en mättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en mättad alifatisk karboxylsyra med 1-12 kolatomer och en omättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en omättad alifatisk karboxylsyra med 3-12 kolatomer och en mättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; en ester bildad av en omättad alifatisk karboxylsyra med 3-12 kolatomer och en omättad alifatisk alkohol med 2-12 kolatomer; en ester bildad av en aromatisk karboxylsyra med 7-12 kolatomer och en mättad eller omättad alifatisk alkohol med 1-12 kolatomer; eller en alifatisk keton med 3-13 kolatomer,

(ii) en Si- eller Sn-förening med formeln



vari M är Si eller Sn och R_1 , R_2 , R_3 och R_4 , vilka kan vara lika eller olika, betecknar en väteatom, en alkylgrupp med 1-8 kolatomer, en fenylgrupp, en alkoxigrupp med 1-8 kolatomer, en fenoxigrupp eller en halogenatom, varvid minst en av nämnda substituent utgöres av en halogenatom och

(iii) en titan- eller vanadinförening med formeln



i vilka formler X är en halogenatom, R är en alkylgrupp med 1-12 kolatomer och n är noll eller ett positivt tal mindre än 4,

och att molmängden av Si- eller Sn-föreningen är minst 1/50 gånger molmängden av elektrondonatorn.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 2827/73 (C 08 F 4/02).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 111 455 (B 01 j 11/84). USA(US) 3 173 901 (260-88.2), 3 647 772 (C 08 f 1/56).