



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63246

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1983
(51) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
Kv.kk. 7/11. Cl. C 08 F 10/02, 4/78

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansöknings	772791
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.09.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	21.09.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	23.03.78
(44) Nähtäväksiapanon ja kuulutuksen pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.01.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	22.09.76

USA(US) 725542

(71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017,
USA(US)

(72) Isaac Jacob Levine, Somerville, N.J., Frederick John Karol,
Belle Mead, N.J., USA(US)

(74) Oy Borenius & C:o Ab

(54) Menetelmä etyleenin polymerointikatalysaattorin valmistamiseksi, näin valmistettu katalysaattori ja sen käyttö etyleenin polymerointiin - Förfarande för framställning av en etylenpolymerisationskatalysator, den så framställda katalysatorn och dess användning för polymerisation av etylen

Keksinnön kohteena on menetelmä etyleenin polymerointikatalysaattorien valmistamiseksi, näin valmistetut kantoaineissa olevat kromipitoiset polymerointikatalysaattorit sekä niiden käyttö etyleenin homo- ja sekapolymerointiin.

Tämän alan tekniikassa tunnetaan ennestään etyleenin polymerointikatalysaattoreita, jotka sisältävät kromia ja titaania. Nämä katalysaattorit edustivat parannusta aikaisemmin tunnettuihin, ainoastaan kromia sisältäviin katalysaattoreihin verrattuna, koska niiden ansiosta voidaan valmistaa pienen molekyyllipainon omaavia etyleenipolymeraatteja, joita voidaan käsitellä helpommin kuin suuren molekyyllipainon omaavia polyetylenejä. Varsinkin on monissa patenteissa selitetty erikoismenetelmiä etyleenin polymerointiin tarkoitettujen titaanilla modifioitujen kromipitoisten katalysaattoreiden valmistamiseksi. US-patentissa 3 349 067 on polymerointikatalysaattorin valmistamiseksi selitetty menetelmä, jonka mukaan kantoainemateriaalit saatetaan kosketukseen vedettömän orgaanisen liuottimeen liuotetun kromipitoisen yhdisteen kanssa. Tämän julkaisun selityksessä on esitetty reaktio, joka suoritetaan piidioksidin, kromyylikloridin (CrO_2Cl_2), ja tetra-(n-butyyl)-titanaatin kanssa sakan

muodostamiseksi, joka sisältää piidioksidikantoaineen varassa olevaa titaania ja kromia. Tällainen menetelmä perustuu siihen, että kantoaineeseen laskeutuu tavalliseen tapaan kromyylikloridin ja orgaanisen titanaatin reaktiotuotetta.

US-patentin 3 879 362 kohteena on menetelmä etyleenin polymeroimiseksi katalysaattorin avulla, joka on valmistettu 1) kuumentamalla yhdessä titaaniyhdistettä ja kantoainemateriaalia, joka on piidioksidia, alumiinioksidia, sirkoniumoksidia, toriumoksidia tai näiden seosta ja 2) kuumentamalla kohdan 1) mukaan saatua tuotetta yhdessä kromiyhdisteen kanssa alueella 350...550 °C olevassa lämpötilassa aktiivin katalysaattorin muodostamiseksi. Tässä patenttijulkaisussa on lueteltu joukko kromiyhdisteitä, mukaanluettuna kromi-bis-(syklopentadienyyli), toisin sanoen kromoseeni. Päähuomio on kohdistettu tähän kahden vaiheen menetelmään, jossa kromiyhdistelähteenä käytetään joko kromioksidia tai tertiääristä butyylikromaattia.

Kaikki edellä selitetyt menetelmät näiden modifioitujen katalysaattoreiden valmistamiseksi voivat aiheuttaa ongelmia. Katalysaattorit ovat herkäät valmistusmenetelmille niin, että saadaan valmistetuiksi polyetylenejä, joiden polymeeriset ominaisuudet, kuten molekyyli-paino, molekyyli-painon jakautuma ja tiheys voivat vaihdella. Katalysaattorin aktiviteetti vaihtelee myös katalysaattorin valmistusmenetelmästä riippuen.

Tämän keksinnön eräänä tarkoituksena on näin ollen aikaansaada etyleenin polymerointia varten katalysaattori, joka voidaan valmistaa yksinkertaisesti ja jonka katalyyttinen aktiviteetti pysyy vakiona.

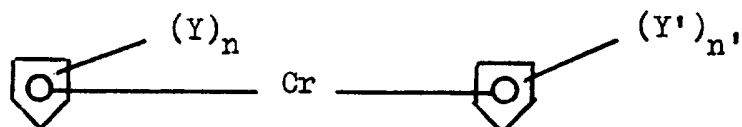
Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin.

Menetelmä etyleenin polymerointiin soveltuvan katalysaattorin valmistamiseksi käsittää seuraavat vaiheet:

- 1) kuivataan epäorgaaninen oksidikatalysaattorikantoaine, jonka pinta on suuri ja joka on alumiinioksidia, toriumoksidia, piidioksidia, sirkoniumoksidia tai näiden seosta, lämpötilassa, joka on rajoissa 100...800 °C,

- 2) lietetään vaiheessa 1) saatu kuivattu kantoaine pääasiallisesti vedettömään nestemäiseen hiilivetyyn,
- 3) sekoitetaan vaiheessa 2) saatu liete liuokseen, joka nestemäisessä hiilivedyssä sisältää kromoseeniyhdistettä ja tähän hiilivetyyn liukenevaa titaaniyhdistettä, joka voidaan kalsinoida TiO_2 :ksi niin, että saatu seos hiilivetyä lukuunottamatta sisältää 0,2...3 paino-% kromia, laskettu alkuaineena, ja 1,0...10 paino-% titaania, laskettu alkuaineena,
- 4) poistetaan hiilivety niin, että jäljelle jää kiinteä jäännös,
- 5) lisätään vaiheessa (4) saatuun jäännökseen 0...2,5 paino-% fluorausainetta, laskettu F:na, ja
- 6) kuumennetaan vaiheesta 5) saatu tuote pääasiallisesti vedettömässä happipitoisessa kaasutilassa 300...1000 °C:ssa, kunnes saadaan aktiivi etyleenin polymerointikatalysaattori.

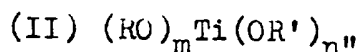
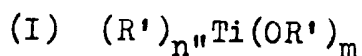
Keksinnön mukaan käytettävien kromoseeniyhdisteiden, joista myös käytetään nimitystä bis-(syklopentadienyyl)-kromi-(II)-yhdisteet, rakennekaava on



jossa kaavassa kaikki symbolit Y ja Y' tarkoittavat hiilivetyradikaalia, jossa on 1...20 hiiliatomia, ja n ja n' ovat 0...5.

Vaikka vaiheessa 3) käytetty kromoseeniyhdisteen ja kantoaineen seos voi sisältää 0,02...3 paino-% kromia, käytetään sopivasti seoksia, joissa on 0,1...1,0 paino-% kromia.

Käytettävistä titaaniyhdisteistä mainittakoon kaikki sellaiset yhdisteet, jotka käytetyissä aktivointiolosuhteissa voidaan kalsinoida TiO_2 :ksi, mukaanluettuina ne yhdisteet, jotka on selitetty US-patentissa 3 622 621 ja Alankomaiden patenttihakemuksessa NL 72-10881 (joihin julkaisuihin tässä viitataan). Nämä yhdisteet ovat niitä, joiden rakennekaavat ovat



joissa kaavoissa m on 1, 2, 3 tai 4, n'' on 0, 1, 2 tai 3, ja $m + n'' = 4$,

ja joissa R on 1...12 hiiliatomia sisältävä alkyyli-, aryyli- tai sykloalkyyli-ryhmä tai näiden yhdistelmä, esim. aralkyyli- tai alkaryyli-ryhmä,

R' on R, syklopentadienyli-ryhmä, tai 2...12 hiiliatomia sisältävä alkenyyli-ryhmä, kuten etenyyli-, propenyyli-, isopropenyyli- tai butenyyli-ryhmä, ja

(III) TiX_4 , jossa kaavassa X on halogeeniatomi, eli fluori-, kloori-, bromi- tai jodiatomi.

Titaaniyhdisteenä voi täten olla titaanitetrakloridi, tetraisopropyyli-titanaatti tai tetrabutyyli-titanaatti. Titaaniyhdisteet lisätään sopivasti kantimeen niiden liuoksesta hiilivetyliuotuksessa.

Orgaanisia titanaatteja käytettäessä ei esiinny mitään titaaniyhdisteen ja kromoseeniyhdisteen välistä näkyvää reaktiota. Sekä titaani- että kromiyhdisteiden luullaan sijoittuvan siten, että tapahtuu suora reaktio alustan eli kantoaineen kanssa niin, että saadaan muodostumaan kemiallisesti ankkuroituneita titaani- ja kromiyhdisteitä. Kantoaineessa olevien katalysaattoreiden tällainen valmistusmenetelmä johtaa titaani- ja kromiyhdisteiden maksimaaliseen tehokkuuteen ja mahdollistaa katalysaattorin valmistusreaktion paljon paremman säädön kuin US-patentissa 3 349 067 selitettyä menetelmää sovellettaessa.

Titaania (Ti:na) on katalysaattorissa kromiin (Cr:na) nähden moolisuhteessa 0,5...180, ja edullisesti 4...35.

Vaiheen 3) seos voi sisältää titaania noin 1,0...10 paino-%, mutta edullisesti valmistetaan seosta, jossa on 3...7 paino-% titaania kuivan seoksen painosta laskettuna.

Ei ole välttämätöntä lisätä fluorausainetta. Fluorauksen etuna on kuitenkin, että saadaan molekyyli-painojen ahtaampi jakautuma ja α -olefiinien parempi sekapolymeroituminen. Voidaan käyttää jopa noin 5 paino-% fluorausainetta, mutta sopivasti käytetään 0,05...1,0 paino-% fluorausainetta, laskettuna F:na.

Käytettävistä fluoriyhdisteistä mainittakoon HF tai mikä tahansa fluoriyhdiste, joka käytetyissä aktivointiolosuhteissa luovuttaa HF:a. HF:n ohella käytettävät muut fluoriyhdisteet on selitetty Alankomaiden patenttihakemuksessa NL 72-10881. Näistä yhdisteistä mainittakoon ammonium-heksafluorifosfaatti, ammonium-heksafluorisilikaatti, ammonium-tetra-

fluoriboraatti ja ammonium-heksafluorititanaatti. Fluoriyhdisteet siirretään sopivasti kantimeen niiden vesiliuoksesta, tai kuivassa sekoittamalla kiinteät fluoriyhdisteet katalysaattorin muiden komponenttien kanssa ennen aktivointia.

Epäorgaaniset oksidimateriaalit, joita voidaan käyttää kantoaineena keksinnön mukaisissa katalysaattoriseoksissa, ovat huokoisia materiaaleja, joiden ominaispinta on suuri, toisin sanoen ovat rajoissa $50...1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ja hiukkaskoko on $50...200 \mu\text{m}$. Käytettävistä epäorgaanisista oksideista mainittakoon piidioksidi, alumiinioksidi, toriumoksidi, sirkoniumoksidi ja muut näihin verrattavissa olevat epäorgaaniset oksidit, samoin kuin näiden oksidien seokset.

Normaalit nestemäiset hiilivedyt voivat olla $5...10$ hiiliatomia sisältäviä alifaattisia tai $6...10$ hiiliatomia sisältäviä aromaattisia hiilivetyjä. Edullisesti käytetään isopentaania, heksaania, bentseeniä, toluenia tai ksyleeniä.

Kantoaine on kuivattava ennen kuin se saatetaan kosketukseen kromoseeni- ja titaaniyhdisteiden kanssa. Kuivaus tehdään normaalisti yksinkertaisesti lämmittämällä tai esikuivaamalla katalysaattorikantoainetta kuivan inertin kaasun tai kuivan ilman avulla ennen käyttöä. On todettu, että kuivauslämpötilalla on huomattava vaikutus valmistetun polymeraatin molekyyllipainon jakautumaan ja sulamisindeksiin. Suositettu kuivauslämpötila on $100...300^\circ\text{C}$, ja varsin edulliset lämpötilat ovat rajoissa $120...250^\circ\text{C}$.

Katalysaattori voidaan aktivoida miltei missä tahansa lämpötilassa aina sen sintrautumislämpötilaan asti. Kuivan ilma- tai happivirran puhaltaminen kantoaineessa olevan katalysaattorin läpi aktivoinnin aikana myötävaikuttaa veden syrjäyttämiseen kantoaineesta. Aktivointilämpötilat, jotka ovat suunnilleen $300...900^\circ\text{C}$ kuuden tunnin aikana, riittävät siinä tapauksessa, että käytetään hyvin kuivattua ilmaa tai happea, eikä lämpötilan anneta nousta niin korkealle, että kantoaine sintrautuu. Edullinen aktivointilämpötila on rajoissa $300...800^\circ\text{C}$.

Voidaan käyttää kantimen mitä tahansa laatua, mutta varsin edullisesti käytetään mikropallomaista keskinkertaisen tiheyden omaavaa piidioksidia, jonka ominaispinta on $300 \text{ m}^2/\text{g}$, ja huokosten halkaisija on 20 nm , ja keskimääräinen hiukkaskoko on $70 \mu\text{m}$ (toiminimen W.R. Grace laatu G-952)

ja keskinäisen tiheyden omaavaa piidioksidia, jonka ominaispinta on $300 \text{ m}^2/\text{g}$, huokosten halkaisija on 16 nm , ja hiukkasten keskikoko on $103 \text{ }\mu\text{m}$ (W.R. Grace, laatu G-56). Haluttaessa valmistaa etyleenin polymeeraatteja, joiden sulamisindeksi on suurempi, käytetään piidioksidilaatuja, joiden huokostilavuus on $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja ominaispinta on $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksintö havainnollistetaan seuraavassa eräiden suoritusesimerkkien avulla. Kaikki osat ja prosenttimäärät tarkoittavat painoa, ellei muuta nimenomaan sanota.

Esimerkki 1

Katalysaattorin valmistus

Kuivattiin $200 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa 8 tuntia mikropallomaista keskinäisen tiheyden omaavaa piidioksidia, joka oli toiminimen W.R. Grace and Co laatua G-952-200, ja jonka ominaispinta oli noin $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huokosten halkaisija oli 20 nm . Kuivattu piidioksidi, jonka paino oli 481 g , sekoitettiin kuivaan isopentaaniliuokseen, jossa oli $5,3 \text{ g}$ substituoimatonta bis-(syklopentadienyyli)-kromi-(II):a (kromoseenia) ja 168 g tetraisopropyylititanaattia. Isopentaani poistettiin haihduttamalla, jolloin saatiin kuiva jäännös, jossa oli $1,1 \text{ paino-}\%$ kromoseeniä ja $35 \text{ paino-}\%$ tetraisopropyyli-titanaattia, jotka yhdessä olivat sijoittuneet piidioksidikantoaineeseen. Jäännös aktivoitiin kuumentamalla 2 tuntia typpi-kaasussa $150 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja tämän jälkeen 2 tuntia $300 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Typpikaasu korvattiin ilmalla, ja kuumentamista jatkettiin 2 tuntia $300 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Lopuksi lämpötila nostettiin $800 \text{ }^\circ\text{C}$:een ja pidettiin tässä arvossa 8 tuntia.

Esimerkki 2

Katalysaattorin valmistus

Sovellettiin esimerkin 1 mukaista menetelmää seuraavin muutoksin:

- 1) käytetty piidioksidimäärä oli 400 g ,
- 2) käytetty bis-(syklopentadienyyli)-kromi-(II)-määrä oli $4,4 \text{ g}$,
- 3) käytetty tetraisopropyyli-titanaattimäärä oli 140 g , ja
- 4) jäännöstä käsiteltiin ennen aktivointia $1,2 \text{ g}$:lla ammoniumheksafluorisilikaattia siten, että piidioksidikantoaineeseen siirtyi $0,3 \text{ paino-}\%$ tätä yhdistettä.

Esimerkki 3

Katalysaattorin arvostelu

Esimerkin 1 mukaan valmistettua katalysaattoria arvosteltiin fluidaatio-kerrosreaktorissa, jonka halkaisija oli 35,6 cm (samanlainen kuin on selitetty brittiläisessä patentissa GB 1 253 063) 84 °C:ssa ja noin 2 MPa paineessa, käyttämällä buteenin ja etyleenin seosta, jota oli läsnä suhteessa 0,083. Katalysaattorin tuottavuus oli 5,3 g/(g Cr x 10⁻⁶), etyleenin ja buteenin sekapolymeraatin tiheys oli 0,914 g/cm³ (ASTM D-1505), ja sulamisindeksi oli 0,87 dg/min (ASTM D-1238).

Esimerkki 4

Katalysaattorin arvostelu

Esimerkin 3 mukaista menetelmää käytettiin arvostelemaan esimerkin 2 mukaan valmistettua katalysaattoria, paitsi että buteenin ja etyleenin suhde oli 0,084. Katalysaattorin tuottavuus oli 4,9 g/(g Cr x 10⁻⁶). Etyleenin ja buteenin sekapolymeraatin tiheys oli 0,920 g/cm³ ja sulamisindeksi oli 0,17 dg/min.

Esimerkki 5

Katalysaattorin valmistus

Esimerkin 3 mukaista menetelmää muunnettiin siten, että lisättiin 7 ml tolueeniliuosta, jossa oli 0,35 g bis-(syklopentadienyli)-kromi-(II):a n-pentaanilietteeseen, jossa oli 19,8 g laatua 952 olevaa piidioksidia, joka oli kuivattu 200 °C:ssa ja sekoitettu typpikaasussa tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin 6,0 g tetraisopropyli-titanaattia. Pentaani ja tolueeni poistettiin haihduttamalla ja jäännös aktivoitiin kuumentamalla happikaasussa 330 °C:ssa 2 tuntia ja 720 °C:ssa 17 tuntia.

Esimerkki 6

Katalysaattorin valmistus

Seosta, jossa oli 18,6 g laatua 952 olevaa piidioksidia, joka oli kuivattu 200 °C:ssa, ja 0,34 g bis-(syklopentadienyli)-kromi-(II):a, sekoitettiin n-pentaanissa tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin 5,6 g tetraisopropyylititanaattia. n-pentaani haihdutettiin ja jäännökseen sekoitettiin 0,19 g ammonium-heksafluorisilikaattia. Jäännös aktivoitiin kuumentamalla hapessa 4 tuntia 330 °C:ssa ja 17 tuntia 780 °C:ssa.

Esimerkki 7

Katalysaattorin arvostelu

Sekoittimella varustettuun suuripaineiseen 1000 ml reaktioastiaan pantiin 0,43 g esimerkin 5 mukaan valmistettua katalysaattoria ja 40 ml 1-hekseeniä. Astia suljettiin ja syötettiin siihen etyleeniä, kunnes paine oli 1,38 MPa. Polymeroitumisen annettiin edistyä 86 °C:ssa 12 minuuttia. Täten saatiin 78 g etyleenipolymeraattia, jonka sulamisindeksi oli 147 dg/min ja tiheys oli 0,922 g/cm³.

Toisessa valmistuserässä, joka poikkesi edellä selitetystä menettelystä ainoastaan sikäli, että käytettiin 0,31 g katalysaattoria, ja polymeroitumisaika oli 13 minuuttia, saatiin 86 g etyleenipolymeraattia, jonka sulamisindeksi oli 166 dg/min ja tiheys oli 0,917 g/cm³.

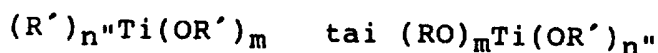
Esimerkki 8

Katalysaattorin arvostelu

Esimerkki 7 toistettiin kahdesti käyttämällä esimerkin 6 mukaan valmistettua katalysaattoria vast. 0,35 g ja 0,32 g ja polymeroitumisaikoja 30 min, vast. 20 min. Etyleenipolymeraatteja saatiin 120 g, vast. 56 g. Sulamisindeksit olivat 0,32 dg/min, vast. 0,64 dg/min. Tiheydet olivat 0,918 g/cm³, vast. 0,917 g/cm³.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleenin polymerointiin soveltuvan katalysaattorin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 - 1) kuivataan epäorgaaninen oksidikatalysaattorikantoaine, jonka pinta on suuri, ja joka on alumiinioksidia, toriumoksidia, pii-dioksidia, sirkoniumoksidia tai näiden seosta, lämpötilassa, joka on rajoissa 100...800 °C,
 - 2) lietetään vaiheessa 1) saatu kuivattu kantoaine pääasiallisesti vedettömään, nestemäiseen hiilivetyyn,
 - 3) sekoitetaan vaiheessa 2) saatu liete liuokseen, joka nestemäisessä hiilivedyssä sisältää kromoseeniyhdistettä ja tähän hiilivetyyn liukenevaa titaaniyhdistettä, joka voidaan kalsinoida TiO_2 :ksi niin, että saatu seos hiilivetyä lukuunottamatta sisältää 0,2...3 paino-% kromia laskettuna alkuaineena ja 1,0...10 paino-% titaania laskettuna alkuaineena,
 - 4) poistetaan hiilivety niin, että jäljelle jää kiinteä jäännös,
 - 5) lisätään vaiheessa 4) saatuun jäännökseen 0...2,5 paino-% fluorausainetta, laskettu F:na, ja
 - 6) kuumennetaan vaiheesta 5) saatu tuote pääasiallisesti vedettömässä happipitoisessa kaasutilassa 300...1000 °C:ssa, kunnes saadaan aktiivi etyleenin polymerointikatalysaattori.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin epäorgaanisena oksidikantoaineena on piidioksidi.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromoseeniyhdisteenä on bis-(syklopentadienyyli)-kromi-(II).
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaaniyhdisteen kaava on



jossa kaavassa m on 1...4, n on 0...3, $m+n = 4$, R on 1...12 hiiliatomia sisältävä alkyyl-, aryyli- tai sylkoalkyyli-ryhmä, ja R' on R, syklopentadienyyli- tai 2...12 hiiliatomia sisältävä alkenyyli-ryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 0...5 paino-% fluorausainetta.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorausaineena on $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta 5) saatua seosta lämmitetään vaiheessa 6) 300...800 °C:ssa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyynä on isopentaani.

9. Etyleenin polymerointiin soveltuva katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu

- 1) kuivaamalla epäorgaaninen oksidikatalysaattorikantoaine, jonka pinta on suuri, ja joka on alumiinioksidia, toriumoksidia, piidioksidia, sirkoniumoksidia tai näiden seosta, lämpötilassa, joka on rajoissa 100...800 °C,
- 2) liettämällä vaiheessa 1) saatu kantoaine pääasiallisesti vedettömään, nestemäiseen hiilivetyyn,
- 3) sekoittamalla vaiheessa 2) saatu liete liuokseen, joka nestemäisessä hiilivedyssä sisältää kromoseeniyhdistettä ja tähän hiilivetyyn liukenevaa titaaniyhdistettä, joka voidaan kalsinoida TiO_2 :ksi niin, että saatu seos hiilivetyä lukuunottamatta sisältää 0,2...3 paino-% kromia laskettuna alkuaineena ja 1,0...10 paino-% titaania laskettuna alkuaineena,
- 4) poistamalla hiilivety niin, että jäljelle jää kiinteä jäännös
- 5) lisäämällä vaiheessa 4) saatuun jäännökseen 0...2,5 paino-% fluorausainetta, laskettu F:na, ja
- 6) kuumentamalla vaiheesta 5) saatu tuote pääasiallisesti vedettömässä, happipitoisessa kaasutilassa 300...1000 °C:ssa, kunnes on saatu aktiivi etyleenin polymerointikatalysaattori.

10. Katalysaattorin käyttö etyleenin polymerointiin ja sekapolyme-rointiin, t u n n e t t u siitä, että käytetään katalysaattoria, joka on valmistettu

- 1) kuivaamalla epäorgaaninen oksidikatalysaattorikantoaine, jonka

pinta on suuri, ja joka on alumiinioksidia, toriumoksidia, piidioksidia, sirkoniumoksidia tai näiden seosta, lämpötilassa, joka on rajoissa 100...800 °C,

- 2) liettämällä vaiheessa 1) saatu kantoaine pääasiallisesti vedettömään, nestemäiseen hiilivetyyn,
- 3) sekoittamalla vaiheessa 2) saatu liete liuokseen, joka nestemäisessä hiilivedyssä sisältää kromoseeniyhdistettä ja tähän hiilivetyyn liukenevaa titaaniyhdistettä, joka voidaan kalsinoida TiO_2 :ksi niin, että saatu seos hiilivetyä lukuunottamatta sisältää 0,2...3 paino-% kromia laskettuna alkuaineena ja 1,0...10 paino-% titaania laskettuna alkuaineena,
- 4) poistamalla hiilivety niin, että jäljelle jää kiinteä jäännös,
- 5) lisäämällä vaiheessa 4) saatuun jäännökseen 0...2,5 paino-% fluorausainetta, laskettu F:na, ja
- 6) kuumentamalla vaiheesta 5) saatu tuote pääasiallisesti vedettömässä, happipitoisessa kaasutilassa 300...1000 °C:ssa, kunnes on saatu aktiivi etyleenin polymerointikatalysaattori.

Patentkrav

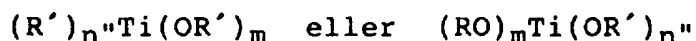
1. Förfarande för framställning av en katalysator som passar för polymerisation av etylen, k ä n n e t e c k n a t därav, att
 - 1) man torkar i en temperatur inom gränserna 100...800°C en oorganisk oxidkatalysatorbärare med stor yta, och bestående av aluminiumoxid, toriumoxid, kiseldioxid, zirkoniumoxid eller en blandning av dessa,
 - 2) uppslammar den i skede 1) erhållna bäraren i ett huvudsakligen vattenfritt, vätskeformigt kolväte ,
 - 3) uppbländar det i skede 2) erhållna slammet i en lösning, som i vätskeformigt kolväte innehåller en kromocenförening och en i detta kolväte löslig titanförening, som kan kalcineras till TiO_2 så, att den erhållna blandningen förutom kolväte innehåller 0,2...3 vikt-% krom räknat som grundämne och 1,0...10 vikt-% titan räknat som grundämne,
 - 4) avlägsnar kolvätet så att en fast rest blir kvar,

- 5) tillsätter till den i skede 4) erhållna resten 0...2,5 vikt-% fluoreringsämne, räknat som F, och
- 6) upphettar den i skede 5) erhållna produkten i ett huvudsakligen vattenfritt syrehaltigt gasfyllt utrymme i 300...1000°C tills man erhåller en aktiv katalysator för polymerisation av etylen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorns oorganiska oxidbärare är kiseldioxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kromocenföreningen är bis-(cyklopentadienyl)-krom-(II).

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att formeln för titanföreningen är



där m är 1...4, n är 0...3, m+n = 4, R är en alkyl-, aryl- eller cykloalkylgrupp som innehåller 1...12 kolatomer, och R' är R, en cyklopentadienylgrupp eller en alkenylgrupp innehållande 2...12 kolatomer.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder 0...5 vikt-% fluoreringsämne.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att fluoreringsämnet är $(NH_4)_2SiF_6$.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen som erhålles i skede 5) i skede 6) upphettas vid 300...800°C.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kolvätet är isopentan.

9. Katalysator passande för polymerisation av etylen, k ä n n e t e c k n a t därav, att den är framställd genom att

- 1) i en temperatur inom gränserna 100...800°C torka en oorganisk oxidkatalysatorbärare med stor yta, och bestående av aluminium-

oxid, toriumoxid, kiseldioxid, zirkoniumoxid eller en blandning av dessa,

- 2) uppslamma den i skede 1) erhållna bäraren i ett huvudsakligen vattenfritt, vätskeformigt kolväte ,
- 3) uppblanda det i skede 2) erhållna slammet i en lösning, som i vätskeformigt kolväte innehåller en kromocenförening och en i detta kolväte löslig titanförening, som kan kalcineras till TiO_2 så, att den erhållna blandningen förutom kolväte innehåller 0,2...3 vikt-% krom räknat som grundämne och 1,0...10 vikt-% titan räknat som grundämne,
- 4) avlägsna kolvätet så att en fast rest blir kvar,
- 5) tillsätta till den i skede 4) erhållna resten 0...2,5 vikt-% fluoreringsämne, räknat som F, och
- 6) upphetta den i skede 5) erhållna produkten i ett huvudsakligen vattenfritt syrehaltigt gasfyllt utrymme i 300...1000°C tills en aktiv katalysator för polymerisation av etylen erhållits.

10. Användning av katalysator för polymerisation och kopolymerisation av etylen, k ä n n e t e c k n a d därav, att man använder en katalysator som är framställd genom att

- 1) i en temperatur inom gränserna 100...800°C torka en oorganisk oxidkatalysatorbärare med stor yta, och bestående av aluminiumoxid, toriumoxid, kiseldioxid, zirkoniumoxid eller en blandning av dessa,
- 2) i ett huvudsakligen vattenfritt, vätskeformigt kolväte uppslamma den i skede 1) erhållna bäraren,
- 3) uppblanda det i skede 2) erhållna slammet i en lösning, som i vätskeformigt kolväte innehåller en kromocenförening och en i detta kolväte löslig titanförening, som kan kalcineras till TiO_2 så, att den erhållna blandningen förutom kolväte innehåller 0,2...3 vikt-% krom räknat som grundämne och 1,0...10 vikt-% titan räknat som grundämne,
- 4) avlägsna kolvätet så att en fast rest blir kvar,
- 5) tillsätta till den i skede 4) erhållna resten 0...2,5 vikt-% fluoreringsämne, räknat som F, och
- 6) upphetta den i skede 5) erhållna produkten i ett huvudsakligen vattenfritt syrehaltigt gasfyllt utrymme i 300...1000°C tills en aktiv katalysator för polymerisation av etylen erhållits.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer