(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 905056 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 905056

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 4/654
C08F 10/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.10.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.10.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.04.1991**

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

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

18.10.1989 US 423293

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Montell North America Inc.,** 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19808, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Smith, Crystal A.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Monimetallikatalysaattoreita, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden avulla tuotettuja polymeerejä
Katalysatorer av flera metaller, förfarande för deras framställning och med hjälp av dessa producerade polymerer

Monimetallikatalysaattoreita, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden avulla tuotettuja polymeerejä

Tämä keksintö koskee kantajalla olevaa monimetallikatalysaattorikomponenttia, menetelmää kantajalla olevan monimetallikatalysaattorikomponentin valmistamiseksi, menetelmää vähintään yhden alfa-olefiinin polymeroimiseksi, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, ja olefiinipolymeerejä, jotka on valmistettu käyttämällä tätä katalysaattoria.

Alfa-olefiinien, erityisesti propeenin, polymerointi Ziegler-Natta-katalysaattoreiden avulla, jotka käsittävät organometalliyhdisteiden reaktiotuotteita siirtymämetalliyhdisteiden kanssa, kiteisyyssasteeltaan korkeiksi isotaktisiksi polymeereiksi on tunnettua. Kiteisyysasteeltaan korkea isotaktinen fraktio on tyypillisesti erotettu amorfisista, moolimassaltaan pienistä ja puolikiteisistä fraktioista uuttamalla hiilivetyliuottimella, kuten heksaanilla tai kerosiinilla. Näiden katalysaattoreiden keksimisen jälkeen tämän alan tutkimustoiminta on yleensä koskenut kiteisten isotaktisten polymeerien saannon, stereospesifisyyden ja morfologian parantamista. Tämä on saavutettu kehittämällä hyvin aktiivinen ja hyvin stereospesifinen katalysaattorijärjestelmä, joka käsittää $TiCl_4$:a ja elektroninluovuttajayhdistettä (Lewis-emästä) aktivoidusta vedettömästä $MgCl_2$:sta koostuvalla kiinteällä katalysaattorikomponentilla ja kokatalysaattorina organoalumiiniaktivaattoria yhdessä elektroninluovuttajayhdisteen kanssa tai ilman sitä. Tämän katalysaattorin avulla valmistettujen propeenihomopolymeerien isotaktisuusaste on tyypillisesti yli 95 % määritettynä isotaktisten pentadien lukumääräosuutena ^{13}C-NMR-analyysillä ja huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukenevan fraktion (XSRT-fraktion) osuus 2 - 5 %, ja XSRT-fraktion rajaviskositeettiluvun (IV, intrinsic vis-

cosity) suhde koko polymeerin IV:hen on alle 0,50. Joustavuudestaan huolimatta tällä katalysaattorijärjestelmällä ei saada tiettyjä pehmeitä hartseja, joilla on elastisia ominaisuuksia, eivätkä ne mahdollista moolimassaltaan suuren ataktisen polymeerin valmistamista.

US-patenttijulkaisussa 4 562 170 kuvataan kantajalla olevaa alfa-olefiinein, erityisesti eteenin, polymerointiin tarkoitettua katalysaattorikomponenttia, joka vaatii alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien 2A, 3A, 4A ja 4B metalleista valmistettua metallioksidikantajamateriaalia. Kantajalla oleva komponentti valmistetaan vedettömissä olosuhteissa peräkkäisin vaihein, joissa muodostetaan liete metallioksidista, edullisesti vedettömäksi tehdystä, pinta-alaltaan suuresta piidioksidista, lisätään organomagnesiumyhdisteen liuos, lisätään ja saatetaan reagoimaan hafniumyhdisteen liuos, lisätään ja saatetaan reagoimaan halogenointiaine, lisätään ja saatetaan reagoimaan tetravalenttinen titaaniyhdiste ja otetaan talteen kiinteä katalysaattorikomponentti. Sitä käytetään yhdessä organoalumiinikokatalysaattorin kanssa eteenin polymeroinnissa. US-patenttijulkaisuissa 4 554 265 ja 4 618 660 kuvataan katalysaattorijärjestelmää, joka on muuten samanlainen, mutta liuoksessa olevan organomagnesiumyhdisteen annetaan ensin reagoida liuoksessa olevan zirkoniumyhdisteen kanssa hafniumyhdisteen sijasta.

US-patenttijulkaisut 4 578 373 ja 4 665 262 koskevat kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia, joka on sangen samankaltainen kuin edellä käsitellyissä US-patenttijulkaisuissa 4 562 170, 4 554 265 ja 4 618 660 kuvatut komponentit. Pääasiallisena erona näyttää olevan, että käytetään zirkoniumyhdisteen, hafniumyhdisteen tai niiden seosten liuosta hafniumyhdisteen liuoksen tai zirkoniumyhdisteen liuoksen sijasta.

US-patenttijulkaisuissa 4 310 648 ja 4 356 111 esitetään olefiinin polymerointiin sopiva katalysaattorikom-

ponentti, joka valmistetaan saattamalla tri- tai tetravalenttinen titaaniyhdiste, zirkoniumyhdiste, organomagnesiumyhdiste ja halogeenilähde, kuten etyylialumiinidikloridi, reagoimaan keskenään.

Tämä keksintö tarjoaa eräässä suoritusmuodossaan käyttöön kantajalla olevan monimetallikatalysaattorikomponentin, joka käsittää aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$:a tai sen alkoholiadditiotuotetta, kiinteää kantajaa, jolle on tehty ainakin yksi käsittely vähintään kahdella halogeenipitoisella siirtymämetalliyhdisteellä, joista toinen on halogeenipitoinen titaanimetalliyhdiste ja toinen halogeenipitoinen muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdiste, mahdollisesti elektroninluovuttajan läsnä ollessa.

Tämän keksinnön eräs puoli on menetelmä kantajalla olevan monimetallikatalysaattorikomponentin valmistamiseksi, jossa tehdään aktivoidulle vedettömälle $MgCl_2$:lle, sen alkoholiadditiotuotteelle tai sen esiasteelle ainakin kaksi käsittelyä vähintään kahdella halogeenipitoisella siirtymämetalliyhdisteellä, joista toinen on halogeenipitoinen titaaniyhdiste ja toinen halogeenipitoinen muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdiste, peräkkäin tai samanaikaisesti, mahdollisesti polaarisen, olennaisilta osiltaan inertin liuottimen läsnä ollessa, johon metalliyhdisteet ovat vähintään niukkaliukoisia ja johon kantaja ei liukene, ja mahdollisesti elektroninluovuttajan läsnä ollessa, aluksi lämpötilassa 0 °C ja sitten suunnilleen lämpötilassa 30 - 120 °C, jolloin kukin käsittely kestää 30 - 240 min ja kiinteät aineet eristetään käsittelyjen välissä.

Tämän keksinnön eräässä suoritusmuodossa saadaan aikaan katalysaattori, joka on tarkoitettu vähintään yhden alfa-olefiinin polymerointiin, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, saattamalla edellä mainittu kantajalla oleva kata-

lysaattorikomponentti reagoimaan organometallikokatalysaattorin kanssa, mahdollisesti elektroninluovuttajan läsnä ollessa. Kun sykloalkyyliryhmä on substituoitu, substituentit ovat edullisesti 4-asemassa. Tyypillisiä substituenttiryhmiä ovat C_{1-13}-alkyyliryhmät tai halogenidiryhmät tai molemmat.

Tämän keksinnön eräänä puolena on vähintään yhden edellä määritellyn alfa-olefiinin polymeroiminen tämän keksinnön mukaisen katalysaatorin avulla.

Eräässä lisäsuoritusmuodossaan tämä keksintö tarjoaa käyttöön polymeerejä, erityisesti propeenipolymeerejä, joiden ataktisen osan osuus on säädeltävissä, joka osuus ilmoitetaan tässä liukenevuutena ksyleeniin huoneenlämpötilassa (XSRT), ja joiden ksyleeniin liukenevan fraktion IV:n suhde koko polymeerin IV:hen on vähintään 0,50.

Aktivoitu vedetön $MgCl_2$-kantaja voidaan valmistaa millä tahansa menetelmistä, joita esitetään US-patenttijulkaisuissa 4 554 717, 4 294 721 ja 4 220 554, joiden mukaiset menetelmät mainitaan tässä viitteinä.

Kiinteä katalysaattorin kantaja voidaan vaihtoehtoisesti valmistaa muodostamalla magnesiumdikloridin ja alkoholin, kuten etanolin, propanolin, butanolin, isobutanolin tai 2-etyyliheksanolin addiotiotuote, jossa moolisuhde on 1:1 - 1:3 ja joka käsitellään sitten edelleen tämän keksinnön mukaisesti.

Erään menetelmän mukaisesti magnesiumdikloridin ja alkoholin additiotuote, joka sisältää yleensä 3 moolia alkoholia yhtä moolia kohden $MgCl_2$:a, voidaan valmistaa sekoittamalla alkoholi ja magnesiumkloridi keskenään inertissä, additiotuotteen kanssa sekoittumattomassa nestemäisessä hiilivedyssä, kuumentamalla seos addiotuotteen sulamislämpötilaan sekoittaen voimakkaasti kierrosnopeudella 2000 - 5000 min^{-1} käyttämällä esimerkiksi Ultra Turrax T-45 N -sekoitinta. Siten saatu emulsio jäähdytetään nopeasti, jolloin additiotuote jähmettyy pallomaisiksi hiukkasiksi.

Additiotuotehiukkaset kuivataan ja niistä poistetaan osittain alkoholi inerttiatmosfäärissä, kuten typessä, nostamalla lämpötila asteittain arvosta 50 °C arvoon 130 °C riittävän pitkäksi aikaa alkoholipitoisuuden vähentämiseksi 3 moolista 1 - 1,5 mooliin yhtä moolia kohden $MgCl_2$:a. Tuloksena oleva additiotuote, josta on osittain poistettu alkoholi, on pallomaisten hiukkasten muodossa, joiden keskimääräinen läpimitta on 50 - 350 µm, pinta-ala 9 - 50 m^2/g määritettynä BET-menetelmällä käyttäen Sorptomatic 1800 -laitetta ja huokoisuusaste määritettynä 0,6 - 2 cm^3/g määritettynä elohopeaporosimetrillä. $MgCl_2 \cdot 3ROH$-addtiotuote, jossa R on suoraketjuinen tai haaroittunut C_{2-10}-alkyyliryhmä, voidaan esimerkiksi valmistaa käyttämällä US-patenttijulkaisun 4 399 054 esimerkin 2 mukaisia aineosia ja menettelyä, jonka julkaisun mukainen menetelmä mainitaan tässä viitteenä muilta osiltaan paitsi sekoitusnopeudeltaan, joka on 3000 min^{-1} nopeuden 10 000 min^{-1} sijasta. Siten muodostetut additiotuotehiukkaset otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmesti huoneenlämpötilassa 500 ml:n anoksilla vedetöntä heksaania ja kuumennetaan asteittain nostamalla lämpötila arvosta 50 °C arvoon 130 °C typen alla riittävän pitkään alkoholipitoisuuden alentamiseksi 3 moolista noin 1,5 mooliin yhtä moolia kohden $MgCl_2$:a.

$MgCl_2$ voidaan aktivoida ennen käsittelyä halogeenipitoisilla siirtymämetalliyhdisteillä tai muodostaa *in situ* $MgCl_2$:n esiasteesta olosuhteissa, joissa magnesiumkloridi muodostuu ja aktivoituu. Eräs tällainen tapa on halogeenipitoisen titaaniyhdisteen, kuten titaanitetrakloridin, saattaminen reagoimaan Mg-yhdisteen, kuten $Mg(OEt)_2$:n, kanssa lämpötilassa 30 - 120 °C sekoittaen, yleensä suunnilleen kierrosnopeudella 250 min^{-1}. Vaikeutena on aktivoidun $MgCl_2$:n käyttö, eivätkä keinot sen valmistamiseksi.

Kantajalla oleva kiinteä katalysaattorikomponentti muodostetaan tekemällä vedettömälle aktivoidulle $MgCl_2$:lle, sen alkoholiadditiotuotteelle tai sen aktivoimattomalle

esiasteelle inertissä atmosfäärissä vähintään yksi käsittely vähintään kahdella halogeenipitoisella siirtymämetalliyhdisteellä peräkkäin tai samanaikaisesti tai kummallakin tavalla, jolloin yksi yhdiste on halogeenipitoinen titaaniyhdiste ja yksi muun siirtymämetallin kuin titaanin halogeenipitoinen yhdiste, mahdollisesti polaarisen nestemäisen väliaineen läsnä ollessa, aluksi lämpötilassa 0 °C ja sitten lämpötilassa 30 - 120 °C 30 - 240 min:n ajan eristäen kiinteät aineet käsittelyjen välissä. Halogeenipitoisilla siirtymämetalliyhdisteillä tehtävien käsittelyjen järjestystä ja näiden yhdisteiden suhteellisia määriä käytetään vaikuttamaan katalysaattorin aktiivisuuteen ja polymeerin ominaisuuksiin. On edullista käsitellä kantaja ensin halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä tai halogeenipitoisen titaaniyhdisteen ja vähintään yhden muun siirtymämetallin kuin titaanin halogeenipitoisen yhdisteen yhdistelmällä. Pääasiassa ataktisen, ts. runsaasti ksyleeniin liukenevaa fraktiota sisältävän polymeerin valmistamiseksi on edullista käyttää näiden kahden yhdisteen yhdistelmää ensimmäisessä käsittelyssä. Edullinen yhdistelmä on halogeenipitoinen titaaniyhdiste yhdessä halogeenipitoisen zirkoniumyhdisteen tai halogeenipitoisen hafniumyhdisteen kanssa. Pääasiassa isotaktisen, ts. vähän ksyleeniin liukenevaa fraktiota sisältävän polymeerin valmistamiseksi on edullista käsitellä kantaja ensin halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä elektroninluovuttajan läsnä ollessa. Ensimmäisen käsittelyn jälkeen kiinteät aineet erotetaan ja käsitellään kerran tai useampia kertoja halogeenipitoisten siirtymämetalliyhdisteiden erilaisilla yhdistelmillä eristäen kiinteät aineet käsittelyjen välissä.

Voidaan käyttää mitä tahansa polaarista nestemäistä väliainetta, johon halogeenipitoiset siirtymämetalliyhdisteet ovat vähintään niukkaliukoisia ja johon aktivoitu kiinteä vedetön $MgCl_2$-kantaja ei liukene ja joka on olennaisilta osiltaan inertti kantajalla olevan katalysaatto-

rikomponentin eri komponenttien suhteen, vaikka saattaakin olla niiden kanssa vuorovaikutuksessa.

Kun tällainen kiinteä katalysaattorikomponentti on valmistettu vedettömästä aktivoidusta $MgCl_2$:sta tai sen aktivoimattomasta esiasteesta, sillä on röntgendiffraktiospektri, josta puuttuu voimakkain viiva, joka esiintyy aktivoimattoman magnesiumdikloridin (pinta-ala alle 3 m^2/g) spektrissä, ja sen tilalla on leventynyt piikki, jonka maksimi-intesiteetin kohta on siirtynyt suhteessa aktivoimattoman aineen spektrin voimakkaimpaan viivaan, tai voimakkaimman diffraktiopiikin puolileveys on vähintään 30 % suurempi kuin aktivoimattoman magnesiumdikloridin röntgendiffraktiospektrille karakteristisen intensiivisimmän piikin puolileveys.

Kun kiinteä katalysaattorikomponentti on valmistettu $MgCl_2 \cdot 3ROH$-additiotuotteesta, josta on poistettu alkoholia edellä kuvatulla tavalla, sillä on röntgendiffraktiospektri, jossa esiintyy magnesiumkloridin heijastuksia ja piikki, jonka maksimi-intensiteetti havaitaan 2 θ-kulmien 33,5° ja 35° välissä, ja josta puuttuu 2 θ-kulmalla 14,95° esiintyvä heijastus. Symboli 2 θ merkitsee Braggin kulmaa. Soveltuviin halogeenipitoisiin siirtymämetalliyhdisteisiin, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisen kantajalla olevan monimetallikatalysaattorikomponentin valmistuksessa, kuuluvat Sc:n, Ti:n, Zr:n, Hf:n, V:n, Nb:n ja Ta:n halogenidit, oksihalogenidit, alkoksihalogenidit, hydridohalogenidit ja alkyylihalogenidit. Halogeeni voi olla kloori tai bromi. Alkoksihalogenideissa ja alkyylihalogenideissa on tyypillisesti 1 - 12 hiiliatomia ja niitä on sekä suoraketjuisia että haaroittuneita. Edullisia ovat Ti-, Zr- ja Hf-kloridit.

Skandiumtrikloridi ja skandiumtribromidi ovat tyypillisiä tämän keksinnön mukaisen kantajalla olevan komponentin valmistuksessa käyttökelpoisia skandiumyhdisteitä. Skandiumtrikloridi on edullinen.

Esimerkkeihin soveltuvista titaaniyhdisteistä kuuluvat titaanitetrakloridi, titaanitetrabromidi, titaanioksikloridi, titaanioksibromidi ja trikloorititaanietoksidi. Titaanitetrakloridi on edullinen.

Soveltuviin zirkoniumyhdisteisiin kuuluvat zirkoniumtetrakloridi, zirkoniumtetrabromidi, zirkonyylibromidi ja zirkonyylikloridi. Zirkoniumtetrakloridi on edullinen.

Tyypillisiin hafniumyhdisteisiin kuuluvat hafniumtetrakloridi, hafniumtetrabromidi, hafniumoksidibromidi ja hafniumoksikloridi. Hafniumtetrakloridi on edullinen hafniumyhdiste.

Esimerkkeihin soveltuvista vanadiiniyhdisteistä kuuluvat vanadiinitetrakloridi, vanadiinitetrabromidi, vanadyylikloridi ja vanadyylibromidi. Vanadyylikloridi on edullinen.

Soveltuviin niobiumyhdisteisiin kuuluvat niobiumpentakloridi, niobiumpentabromidi, niobiumoksikloridi ja niobiumoksibromidi. Edullinen niobiumyhdiste on niobiumpentakloridi.

Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisiin tyypillisiin tantaaliyhdisteisiin kuuluvat tantaalipentakloridi ja tantaalipentabromidi. Tantaalipentakloridi on edullinen.

Tämän keksinnön mukaisen kiinteän kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistuksessa käytettävä siirtymämetalliyhdistemäärä on 5 - 100, edullisesti 10 - 50 ja edullisimmin 10 - 25 moolia yhtä moolia kohden $MgCl_2$:a . Ti-metallin suhde muuhun siirtymämetalliin tai mahdollisesti muihin siirtymämetalleihin on tyypillisesti 10:1 - 4 000:1, edullisesti 250:1 - 25:1.

Siirtymämetalliyhdisteitä voidaan käyttää sellaisinaan (laimentamattomina) tai olennaisilta osiltaan inertissä polaarisessa nestemäisessä väliaineessa. Voidaan käyttää ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$:a tai Mg-yhdistettä, jolla on kyky muodostaa $MgCl_2$:a, joka sitten akti-

voituu käsiteltäessä halogeenipitoisella titaanimetalliyhdisteellä lämpötilassa 30 - 120 °C.

Reaktioon osallistuvia aineosia sekoitetaan tyypillisesti suunnilleen kierrosnopeudella 250 - 399 min^{-1} 1 litran astiassa. Reaktio kestää noin 30 - 240, edullisesti 60 - 180 ja edullisimmin 80 - 100 min kutakin käsittelyä kohden.

Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistuksessa käyttökelpoisia tyypillisiä nestemäisiä väliaineita ovat asetonitriili, metyleenikloridi, klooribentseeni, 1,2-dikloorietaani ja kloroformin ja hiilivetyliuottimien seokset. Metyleenikloridi ja 1,2-dikloorietaani ovat edullisia polaarisia nestemäisiä väliaineita. Kun käytetään kloroformin ja hiivetymateriaalin seosta, soveltuvia hiilivetymateriaaleja ovat kerosiini, n-pentaani, isopentaani, n-heksaani, isoheksaani ja n-heptaani. Edullinen hiilivetymateriaali on n-heksaani.

Soveltuvia elektroninluovuttajia käytettäviksi tämän keksinnön mukaisen kantajalla olevan katalysaattorikomponentin valmistuksessa ovat happoamidit, happoanhydridit, ketonit, aldehydit ja mono- ja difunktionaaliset orgaanisten happojen esterit, joissa on 2 - 15 hiiliatomia, kuten metyyliasetaatti, etyyliasetaatti, vinyyliasetaatti, sykloheksyyliasetaatti, etyylipropionaatti, metyylibutyraatti, etyylivaleraatti, metyylibentsoaatti, etyylibentsoaatti, butyylibentsoaatti, fenyylibentsoaatti, metyylitoluaatti, etyylitoluaatti, amyylitoluaatti, metyylianisaatti, etyylietoksibentsoaatti, etyylipivalaatti, etyylinaftoaatti, dimetyyliftalaatti, dietyyliftalaatti ja diisobutyyliftalaatti (DIBP). Lisäksi voidaan käyttää 1,3-, 1,4-, 1,5- jne. dieettereitä, joissa voi olla substituentteja kaikissa hiiliatomeissa ja joissa edullisesti on substituentteja ainakin yhdessä sisäisessä hiiliatomissa. Soveltuviin dieettereihin kuuluvat 2,2-di-isobutyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-isopentyyli-1,3-dime-

toksipropaani, 2,2-bis(sykloheksyylimetyyli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,3-difenyyli-1,4-dietoksibutaani, 2,3-disykloheksyyli-1,4-dietoksibutaani, 2,3-disykloheksyyli-1,4-dimetoksibutaani, 2,3-bis(p-fluorifenyyli)-1,4-dimetoksibutaani, 2,4-difenyyli-1,5-dimetoksipentaani ja 2,4-di-isopropyyli-1,5-dimetoksipentaani. Difunktionaaliset esterit, kuten di-isobutyyliftalaatti, ovat edullisia.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistettu kantajalla oleva katalysaattori otetaan talteen ja pestään muutamalla, esimerkiksi noin 5 - 20 annoksella olennaisilta osiltaan inerttiä liuotinta. Soveltuviin liuottimiin katalysaattorikomponentin pesemiseksi kuuluvat metyleenikloridi, 1,2-dikloorietaani, heksaani ja kloroformin ja heksaanin seokset, joissa kloroformin osuus voi olla 10 - 75 % seoksesta.

Katalysaattorikomponenttia voidaan säilyttää kuivana tai lietteenä sopivassa reagoimattomassa ts. inertissä atmosfäärissä, lämmöltä ja keino- ja luonnonvalolta suojattuna vähintään 6 kuukautta ja jopa muutamia vuosia.

Tämän keksinnön mukaisen katalysaattorin valmistuksessa käyttökelpoisia organometalliyhdisteitä ovat organoalumiiniyhdisteet, organogalliumyhdisteet, organosiirtymämetalliyhdisteet, organomagnesiumyhdisteet ja organosinkkiyhdisteet. Alkyylialumiiniyhdisteet ovat yleensä edullisia.

Tyypillisiä metallialkyyliyhdisteitä ovat tri-isobutyylialumiini (TIBAL), di-isobutyylialumiinihydridi (TIBAL-H), di-isobutyylialumiinietoksidi, trietyyligallium, trietyylialumiini (TEAL), tri-isopropyylialumiini, di-isobutyylisinkki, dietyylisinkki, dialkyylimagnesium, kuten dimetyylimagnesium ja dietyylimagnesium, ja yhdisteet, jotka sisältävät kaksi tai useampia Al-atomeja kytkettynä toisiinsa heteroatomien kautta, kuten seuraavat:

$(C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2$;

$(C_2H_5)_2Al-N(C_6H_5)-Al(C_2H_5)_2$; ja

$(C_2H_5)Al-O-S(=O)_2-O-Al(C_2H_5)_2$

Yleensä käytetään noin 5 - 20 nmol organometalliaktivaattoria 0,005 - 0,05 grammaa kohden kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia.

Soveltuvia elektroninluovuttajia käytettäviksi organometalliyhdisteiden yhteydessä ovat organosilaaniyhdisteet, joiden keskusatomina on Si(IV) ja siihen on sitoutunut vähintään kaksi alkoksyyliryhmää ja ryhmä -OCOR, $-NR_2$ tai -R tai kaksi tällaista ryhmää, jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia, jolloin R on alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, aryylialkyyli- tai sykloalkyyliryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia. Tällaisia yhdisteitä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 4 472 524; 4 522 930; 4 560 671; 4 581 342 ja 4 657 882. Lisäksi voidaan käyttää organosilaaniyhdisteitä, jotka sisältävät Si-N-sidoksen, jolloin typpi on 5 - 8-renkaisen heterosyklisen renkaan osa. Esimerkkejä tällaisista organosilaaniyhdisteistä ovat difenyylidimetoksisilaani (DPMS), dimesityylidimetoksisilaani (DMMS), t-butyyli(4-metyyli)piperidyylidimetoksisilaani (TB4MS), t-butyyli(2-metyyli)piperidyylidimetoksisilaani, isobutyyli(4-metyyli)piperidyylidimetoksisilaani, disykloheksyylidimetoksisilaani, t-butyylitrietoksisilaani ja sykloheksyylitrietoksisilaani. Dimesityylidimetoksisilaani ja t-butyyli(4-metyyli)piperidyylidimetoksisilaani ovat edullisia. Eräs menetelmä TB4MS:n valmistamiseksi esitetään US-patenttihakemuksessa 386 183, joka on jätetty

26. heinäkuuta 1989, joka menetelmä mainitaan tässä viitteenä. Muita silaaneja on kaupallisesti saatavissa.

Tämän keksinnön mukaisissa katalysaattoreissa suhde Mg:Me on noin 0,9 - 25,0, suhde M':Ti on noin 0,1 - 25,0 ja suhde Al:Me on noin 20 - 40 000. Me on Ti, Sc, Zr, Hf, V, Nb, Ta tai niiden yhdistelmä. M' on Sc, Zr, Hf, V, Nb, Ta tai niiden yhdistelmä.

Alfa-olefiineihin, joita voidaan polymeroida tämän keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla, kuuluvat eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, vinyylisykloheksaani, allyylibentseeni, allyylisykloheksaani, vinyylisyklopentaani ja niiden seokset.

Polymerointireaktiot, joissa käytetään tämän keksinnön mukaista katalysaattoria, toteutetaan inertissä atmosfäärissä nestemäisen tai kaasumaisen monomeerin tai niiden yhdistelmän läsnä ollessa ja mahdollisesti inertin hiilivetyliuottimen läsnä ollessa suunnilleen lämpötilassa 30 - 100 °C, edullisesti 50 - 80 °C, paineen ollessa suunnilleen alueella normaalipaine - 6900 kPa, edullisesti noin 1400 - 3400 kPa, nestefaasipolymeraation ollessa kyseessä ja normaalipaine - noin 4100 kPa kaasufaasipolymeraation ollessa kyseessä. Viipymisaika on tyypillisesti noin 15 min - noin 6 tuntia, edullisesti 1 - 4 tuntia.

Katalysaattorijärjestelmä, ts. kantajalla oleva monimetallikomponentti, organometalliaktivaattori ja elektroninluovuttaja, kun sitä käytetään, voidaan lisätä polymerointireaktoriin eri välineiden kautta suurin piirtein samanaikaisesti riippumatta siitä, onko monomeeri jo reaktorissa, tai peräkkäin, jos monomeeri lisätään polymerointireaktoriin myöhemmin. On edullista esisekoittaa kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia ja aktivaattoria ennen polymerointia 3 - noin 10 min ympäristön lämpötilassa.

Olefiinimonomeeri voidaan lisätä ennen katalysaattorijärjestelmää, samanaikaisesti sen kanssa tai sen jälkeen polymerointireaktoriin. On edullista lisätä se katalysaattorijärjestelmän lisäämisen jälkeen.

Vetyä voidaan lisätä tarvittaessa ketjunvaihtoaineeksi polymeerin moolimassan pienentämiseksi.

Polymerointireaktiot voidaan toteuttaa liete-, neste- tai kaasufaasimenetelmillä tai neste- ja kaasufaasimenetelmien yhdistelmällä käyttämällä erillisiä reaktoreita; kaikki menetelmät voidaan toteuttaa panosperiaatteella tai jatkuvina prosesseina.

Katalysaattorit voidaan saattaa esikosketukseen pienten määrien kanssa olefiinimonomeeria (esipolymerointi), jolloin katalysaattori pidetään suspendoituneena hiilivetyliuottimeen ja polymeroidaan korkeintaan lämpötilassa 60 °C sellainen aika, että saadaan polymeeria 0,5 - 3 kertaa katalysaattorin massa.

Tämä esipolymerointi voidaan tehdä myös nestemäisessä tai kaasumaisessa monomeerissa, niin että tuotetaan polymeeria korkeintaan 1000 kertaa katalysaattorin massa.

Ellei toisin mainita, seuraavia analyysimenetelmiä käytettiin kantajalla olevasta katalysaattorikomponentista otettujen näytteiden ja polymeerinäytteiden karakterisointiin.

Aktiivisten metallien pitoisuus kantajalla olevissa katalysaattorikomponenteissa määritettiin atomiabsorptiospektrofotometrialla käyttämällä laitetta Perkin Elmer Model 3030. Mg:n, Ti:n, Sc:n ja V:n analysoimiseksi näytteet (0,07 ± 0,01 g) hydrolysoitiin 2 N H_2SO_4-liuoksella (25 ml), joka sisälsi 0,2 paino-% KCl:a, suljetussa säiliössä inerttikaasun alla. Näytteet suodatettiin ja annokset laimennettiin tarvittaessa metallipitoisuuden mukaan. Tuloksena olevat näyteannokset analysoitiin liekki-AA:lla käyttämällä tavanomaisia menetelmiä, joita kuvataan teoksessa Analytical Methods for Atomic Absrption Spectropho-

tometry, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT. Zr:lle ja Hf:lle käytettiin muuten samaa menettelyä, mutta käytettiin 2 N H_2SO_4-liuoksen sijasta liuosta, joka sisälsi 1 % HF:a ja 0,2 paino-% Al:a (lisätty $AlCl_3 \cdot 6H_2O$:na).

Kantajalla olevan katalysaattorikomponentin orgaaniset yhdisteet määritettiin kaasukromatografisesti. Näyte (0,5 - 1,0 g) luotettiin asetoniin (20 ml) ja lisättiin 10 ml sisäistä standardiliuosta, joka sisälsi 0,058 - 0,060 mol/l n-dodekaania asetonissa. Kun kantajalla oleva katalysaattorikomponentti sisälsi elektroninluovuttajaa. sisäiseen standardiliuokseen lisättiin sellainen määrä di(n-butyyli)ftalaattia, että liuoksen di(n-butyyli)ftalaattipitoisuudeksi tuli 0,035 - 0,037 mol/l. Sitten lisättiin pisaroittain 15-%:ista NH_4OH-liuosta, kunnes liuoksen pH oli 7, metallien saostamiseksi, jotka sitten poistettiin suodattamalla. Suodos analysoitiin kaasukromatografisesti käyttämällä FID:llä (liekki-ionisaatiodetektorilla) varustettua HP-5880-kaasukromatografia. Kolonni oli sulatetusta piidioksidista valmistettu laajakanavainen kapillaarikolonni, jonka sisäläpimitta oli 0,530 mm ja joka oli päällystetty Supelcowax 10:llä.

Tuloksena olevien polymeerien rajaviskositeettiluku määritettiin dekaliinissa lämpötilassa 135 °C käyttämällä Ubbelohde-tyyppistä viskosimetriputkea J. H. Elliottin *et al.* menetelmällä [J. Applied Polymer Sci. 14 (1970) 2947 - 2963].

Ksyleeniin liukenevan fraktion prosenttiosuus määritettiin liuottamalla näyte (2 g) ksyleeniin (200 ml) lämpötilassa 135 °C, jäähdyttämällä vakiolämpötilassa olevassa hauteessa lämpötilaan 22 °C ja suodattamalla nopean suodatinpaperin läpi. Annos suodosta haihdutettiin kuiviin, punnittiin jäännös ja laskettiin liukenevan fraktion painoprosenttinen osuus.

Sulamispiste ja sulamislämpö määritettiin DSC:llä (differentiaalisella scanning-kalorimetrialla) käyttämällä

DuPont 9900 -säädintä yhdessä DuPont 910 -DSC-kennon kanssa. Sulamistiedot mitattiin typpiatmosfäärissä kuumennusnopeudella 20°/min sulatteen jäähdyttämisen jälkeen.

Nicolet 360 -spektrometria käytettiin määritettäessä ataktisen, syndiotaktisen ja isotaktisen polymeerin osuus ^{13}C-NMR-pentadisekvenssianalyysin (metyyliresonanssit) perusteella J. C. Randallin kuvaamalla tavalla (Polymer Sequence Determination, Academic Press, N.Y. 1977).

Vetolujuus määritettiin standardin ASTM D412 mukaisin menettelyin.

Kopolymeerinäytteissä olevien monomeerien kvantitatiiviseen määrittämiseen käytettiin Fourier-muunnosinfrapunaspektrofotometriä Nicolet 740 SX.

Seuraavat esimerkit valaisevat tämän keksinnön erityissuoritusmuotoja.

Esimerkeissä käytettiin kuivia ja hapettomia liuottimia. Liuottimet kuivattiin säilyttämällä niitä aktivoitujen molekyyliseulojen päällä tai tislaamalla CaH_2:sta. Siirtymämetalliyhdisteet käytettiin sellaisina, kuin ne saatiin valmistajalta. Elektroninluovuttajat kuivattiin aktivoiduilla molekyyliseuloilla (4 Å) sellaisinaan tai heksaaniluoksina ennen käyttöä. Kaikki kantajalla olevien kiinteiden katalysaattorikomponenttien valmistukset ja polymerointireaktiot toteutettiin inertissä atmosfäärissä.

Kaikki prosenttisuudet on laskettu painon mukaan, ellei toisin mainita. Ympäristön lämpötila eli huoneenlämpötila on noin 25 °C.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki valaisee kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Jäähdyttimellä, sovitteella ja lapasekoittimella varustettuun reaktioastiaan, jota oli huuhdottu typellä noin 15 - 20 min, lisättiin 2,5 g (11 mmol) $ZrCl_4$:a lietettynä puhtaaseen $TiCl_4$:iin (50 ml, 0,45 mol). Liete jäähdytettiin sitten hiilihappojää-isoparhauteessa lämpötilaan

0 °C sekoittaen kierrosnopeudella 100 min^{-1}. Reaktioastiaan lisättiin ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa (5,1 g), joka sisälsi 12,5 % Mg:a ja 50 % etanolia, inerttikaasuatmosfäärissä. Kun kantajan lisääminen oli saatettu loppuun, sekoitusnopeus nostettiin arvoon 250 min^{-1}, korvattiin hiilihappojää-isoparhaude öljyhauteella ja nostettiin reaktiolämpötila arvoon 100 °C tunnin aikana hiljaisen typpivirtauksen alla. Reaktioseosta pidettiin näissä olosuhteissa 90 min. Tämän jakson lopussa pysäytettiin sekoitus ja annettiin kiintoaineksen laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Supernatantti poistettiin ja kiintoaines pestiin viidesti 50 ml:n annoksilla metyleenikloridia lämpötilassa 30 °C. Sitten kiintoaines käsiteltiin puhtaalla $TiCl_4$:llä (50 ml, 0,45 mol) sekoittaen kierrosnopeudella 250 min^{-1}. Sitten reaktioseos kuumennettiin samalla nopeudella sekoittaen lämpötilaan 100 °C tunnin aikana hiljaisen typpivirtauksen alla. Reaktio-olosuhteet pidettiin mainittuina 90 min. Sitten sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Supernatantti poistettiin. Kiintoaine pestiin kolmesti lämpötilassa 60 °C ja sitten kolmesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla heksaania. Kantajalla oleva katalysaattorikomponentti siirrettiin viimeiseen pesuliuokseen lietettynä Schlenk-pulloon. Viimeinen pesuliuos dekantoitiin ja katalysaattori kuivattiin noin 85 kPa normaalipaineen alapuolella pitäen alipainetta yllä päästämällä typpeä vakuumi-imuputkeen lämpötilassa 50 °C ja ajoittain ravistellen, kunnes saatiin vapaasti valuvaa jauhetta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 11,4 % Mg:a, 2,3 % Ti:a ja 20,2 % Zr:a.

Esimerkki 2

Käytettiin esimerkin 1 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 3,4 g (11 mmol) $HfCl_4$:a

$ZrCl_4$:n sijasta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 10,7 % Mg:a, 2,3 % Ti:a ja 25,2 % Hf:a.

Esimerkki 3

Käytettiin esimerkin 1 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 1,6 g (11 mmol) $ScCl_3$:a $ZrCl_4$:n sijasta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 11,2 % Mg:a, 6,5 % Ti:a ja 7,8 % Sc:a.

Esimerkki 4

Käytettiin esimerkin 1 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 1,7 g (5,2 mmol) $HfCl_4$:a ja 1,2 g (5,2 mmol) $ZrCl_4$:a pelkän $ZrCl_4$:n (2,5 g, 11 mmol) sijasta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 10,4 % Mg:a, 2,5 % Ti:a, 9,3 % Zr:a ja 15,4 % Hf:a.

Esimerkki 5

Jäähdyttimellä, sovitteella ja lapasekoittimella varustettuun reaktioastiaan, jota oli huuhdottu typellä noin 15 - 20 min, lisättiin $TiCl_4$:a (150 ml, 1,4 mol) sellaisenaan. $TiCl_4$ jäähdytettiin sitten hiilihappojää-isoparhauteessa lämpötilaan 0 °C sekoittaen kierrosnopeudella 100 min^{-1}. Reaktioastiaan lisättiin ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa (15,0 g), joka sisälsi 11,3 % Mg:a ja noin 55 % etanolia, inerttikaasuatmosfäärissä. Kun kantajan lisääminen oli saatettu loppuun, sekoitusnopeus nostettiin arvoon 250 min^{-1}, korvattiin hiilihappojää-isoparhaude öljyhauteella ja nostettiin reaktiolämpötila arvoon 100 °C tunnin aikana hiljaisen typpivirtauksen alla. Kun lämpötila saavutti arvon 50 °C, lisättiin pisaroittain ruiskulla di-isobutyyliftalaattia (DIBP, 3,6 ml, 14 mmol) sellaisenaan. Reaktioseos pidettiin lämpötilassa 100 °C 90 min. Tämän jakson lopussa sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Supernatantti poistettiin ja tuloksena olevaan kiintoainekseen lisättiin liete, joaka sisälsi 3,0 g (13 mmol) $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (300 ml). Sitten

reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C 30 min:n aikana hiljaisen typpivirtauksen alla sekoittaen kierrosnopeudella 250 min^{-1}. Reaktio-olosuhteet pidettiin mainittuina 90 min. Tämä jakson lopussa sekoitus pysäytettiin jälleen ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 60 °C. Supernatantti poistettiin ja kiintoaines pestiin kolmesti lämpötilassa 60 °C ja sitten kolmesti ympäristön lämpötilassa 100 ml:n annoksilla 1,2-dikloorietaania. Kantajalla oleva katalysaattorikomponentti pestiin sitten kahdesti ympäristön lämpötilassa 100 ml:n annoksilla heksaania. Kantajalla oleva katalysaattorikomponentti siirrettiin viimeiseen pesuliuokseen lietettynä Schlenk-pulloon. Viimeinen pesuliuos dekantoitiin ja katalysaattori kuivattiin noin 85 kPa normaalipaineen alapuolella lämpötilassa 50 °C ajoittain ravistellen, kunnes saatiin vapaasti valuvaa jauhetta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 15,6 % Mg:a, 1,3 % Ti:a, 6,4 % Zr:a ja 6,9 % DIBP:tä.

Esimerkki 6

Käytettiin esimerkin 5 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin metyleenikloridia 1,2-dikloorietaanin sijasta ja lämpötilaa 40 °C lämpötilan 60 °C sijasta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 16,4 % Mg:a, 1,9 % Ti:a, 4,6 % Zr:a ja 5,9 % DIBP:tä.

Esimerkki 7

Käytettiin esimerkin 5 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 14,8 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa 15,0 g:n sijasta ja 7,2 ml (27 mmol) DIBP:tä 3,6 ml:n sijasta. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 15,8 % Mg:a, 2,5 % Ti:a, 2,4 % Zr:a ja 8,3 % DIBP:tä.

Esimerkki 8

Tämä esimerkki valaisee erästä toista keksinnön mukaista kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Astiaan, jota oli huuhdottu argonilla noin 15 - 20 min, lisättiin 5,2 g (22 mmol) $ZrCl_4$:a. Sitten lisättiin 50 ml (0,45 mmol) $TiCl_4$:a sellaisenaan ja astiaa ravisteltiin ajoittain, kunnes muodostui liete (noin 5 - 20 min). Tuloksena oleva seos siirrettiin hiljaisen argonvirtauksen alla (paine 14 - 34 kPa) reaktioastiaan, joka oli varustettu septumilla ja lapasekoittimella ja jota oli huuhdottu argonilla 15 - 20 min ennen siirtoa. Sitten liete jäähdytettiin hiilihappojää-isoparhauteessa lämpötilaan 0 °C sekoittaen kierrosnopeudella 200 min^{-1}. Reaktioastiaan lisättiin ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa (5,6 g), joka sisälsi 11,3 % Mg:a ja noin 55 % etanolia, inerttikaasuatmosfäärissä. Kun kantajan lisääminen oli saatettu loppuun, septum korvattiin hioslasitulpalla, sekoittimen kierrosnopeus nostettiin arvoon 300 min^{-1} ja korvattiin hiilihappojää-isoparhaude öljyhauteella. Reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 100 °C tunnin aikana ja pidettiin sitten tässä lämpötilassa 3 tuntia. Tämän jakson lopussa sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Supernatantti poistettiin ja lisättiin 200 ml vedetöntä heksaania. Sitten seos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C sekoittaen nopeudella 300 min^{-1} 10 min. Sitten sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 5 min lämpötilassa 60 °C. Supernatantti poistettiin. Kiintoaines pestiin vielä neljä kertaa samalla tavalla lisäämällä 200 ml heksaania, kuumentamalla lämpötilaan 60 °C sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1} 10 min, pysäyttämällä sekoitus, antamalla kiintoaineksen laskeutua noin 5 min lämpötilassa 60 °C ja poistamalla supernatantti. Sitten kiintoaines pestiin vielä viisi kertaa samalla tavalla ympäristön lämpötilas-

sa. Tuloksena oleva katalysaattorikomponentti suspendoitiin sitten heksaaniin (150 ml) ja siirrettiin argonvirtauksen alla toiseen reaktioastiaan. Kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 30 min ympäristön lämpötilassa ja poistettiin heksaani. Katalysaattorikomponenttia kuivattiin lämpötilassa 50 °C noin 68 kPa normaalipaineen alapuolella pitäen alipainetta yllä päästämällä argonia vakuumi-imuputkeen, kunnes vapaa liuotin oli hävinnyt lähes kokonaan. Sitten paine alennettiin noin 85 kPa normaalipaineen alapuolelle ja katalysaattorikomponenttia ravisteltiin ajoittain, kunnes saatiin vapaasti virtaava jauhe. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 6,0 % Mg:a, 5,5 % Ti:a, 25,9 % Zr:a ja 54,1 % Cl:a.

Esimerkki 9

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 5,0 g (22 mmol) $ZrCl_4$:a ja 4,9 g ennalta aktivoitua kantajaa ja tuloksena oleva katalysaattori pestiin viidesti 50 ml:lla vedetöntä metyleenikloridia lämpötilassa 30 °C sekoittaen nopeudella 300 min^{-1} 10 min ja suspendoitiin uudelleen vedettömään metyleenikloridiin (50 ml). Tämä katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 6,7 % Mg:a, 6,1 % Ti:a, 20,2 % Zr:a ja 54,8 % Cl:a.

Esimerkki 10

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 2,5 g (11 mmol) $ZrCl_4$:a ja 5,0 g ennalta aktivoitua kantajaa ja katalysaattorikomponentti pestiin esimerkin 9 mukaisella menettelyllä. Katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 10,1 % Mg:a, 5,0 % Ti:a, 15,6 % Zr:a ja 56,4 % Cl:a.

Esimerkki 11

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 1,0 g (4,3 mmol) $ZrCl_4$:a 5,2 g:n sijasta ja 5,0 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa 5,6 g:n sijasta, reaktio-olosuhteet

pidettiin yllä 90 min 3 tunnin sijasta, käytettiin 50 ml:n annoksia metyleenikloridia pesuun vedettömän heksaanin (200 ml:n annokset) sijasta, käytettiin pesulämpötilaa 30 °C lämpötilan 60 °C sijasta ja käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia esimerkissä 8 kuvatun lämpötilassa 60 °C tehdyn viimeisen pesun jälkeen mutta ennen siirtoa toiseen reaktioastiaan kuivattavaksi.

Liete, joka sisälsi 1,0 g $ZrCl_4$:a ja 50 ml $TiCl_4$:a sellaisenaan, lisättiin tuloksena olevaa kiintoainekseen viimeisen pesun jälkeen ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 100 °C tunnin aikana argonin alla sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1}. Näitä reaktio-olsouhteita pidettiin yllä 90 min. Sitten sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 30 min lämpötilassa 100 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 30 °C 50 ml:n annoksilla metyleenikloridia ja sitten kahdesti lämpötilassa 30 °C 50 ml:n annoksilla heksaania ennen kuivausta. Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 11,4 % Mg:a, 0,9 % Ti:a ja 15,3 % Zr:a.

Esimerkki 12

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 2,5 g (11 mmol) $ZrCl_4$:a 5,2 g:n sijasta ja 4,9 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa 5,6 g:n sijasta, reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min 3 tunnin sijasta, käytettiin 50 ml:n annoksia 1,2-dikloorietaania pesuun vedettömän heksaanin (200 ml:n annokset) sijasta, ja käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia esimerkissä 8 kuvatun lämpötilassa 60 °C tehdyn viimeisen pesun jälkeen mutta ennen siirtoa toiseen reaktioastiaan kuivattavaksi.

Kiintoaines pestiin kerran heksaanilla (50 ml) lämpötilassa 60 °C samalla tavalla kuin muidenkin pesujen yhteydessä. Tämän viimeisen pesun jälkeen lisättiin 50 ml $TiCl_4$:a sellaisenaan tuloksena olevaan kiintoainekseen ja

reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 100 °C tunnin aikana argonin alla sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1}. Näitä reaktio-olosuhteita pidettiin yllä 90 min. Sitten sekoitus pysäytettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin kolmesti lämpötilassa 60 °C 50 ml:n annoksilla heksaania ja sitten kolmesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla heksaania. Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 12,4 % Mg:a, 1,3 % Ti:a ja 15,5 % Zr:a.

Esimerkki 13

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, mutta ei käytetty $ZrCl_4$:a, ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa käytettiin 5,0 g 5,6 g:n sijasta, reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min 3 tunnin sijasta ja ennen pesua käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia.

Liete, joka sisälsi 1,0 h (4,3 mmol) $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (100 ml), lisättiin tuloksena olevaan kiintoainekseen ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C tunnin aikana argonin alla sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1}. Nämä reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min. Sitten sekoitus lopetettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 60 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 60 °C ja kolmesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla 1,2-dikloorietaania ja kahdesti huoneenlämpötilassa heksaanilla (50 ml). Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 13,0 % Mg:a, 2,5 % Ti:a ja 9,2 % Zr:a.

Esimerkki 14

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, mutta ei käytetty $ZrCl_4$:a, ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa käytettiin 5,1 g 5,6 g:n sijasta, reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 60 min 3 tunnin sijasta

ja ennen pesua käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia.

Liete, joka sisälsi 1,0 g (4,3 mmol) $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (100 ml), lisättiin tuloksena olevaan kiintoainekseen ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C 30 min:n aikana argonin alla sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1}. Nämä reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 60 min. Sitten sekoitus lopetettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 60 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 60 °C ja kolmesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla 1,2-dikloorietaania ja kahdesti huoneenlämpötilassa heksaanilla (50 ml). Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 12,6 % Mg:a, 3,2 % Ti:a ja 10,2 % Zr:a.

Esimerkki 15

Käytettiin esimerkin 5 mukaisia menettelyjä ja aineosia, paitsi että käytettiin 5,0 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa, joka sisälsi 12,0 % Mg:a ja noin 50 % EtOH:a, $MgCl_2$-kantajan (15,0 g) sijasta, joka sisälsi 11,3 % Mg:a ja noin 55 % etanolia, käytettiin 50 ml (0,45 mmol) $TiCl_4$:a 150 ml:n sijasta ja 1,2 ml (4,5 mmol) DIBP:tä 3,6 ml:n sijasta ennen kiintoaineksen ensimmäistä erottamista ja lisättiin seos, joka sisälsi 0,5 g (2,2 mmol) $ZrCl_4$:a ja 0,7 g (2,2 mmol) $HfCl_4$:a dikloorietaanissa (100 ml), tuloksena olevaan kiintoainekseen lietteen sijasta, joka sisälsi 3,0 g $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (300 ml), ja pesuliuosannosten tilavuus oli 50 ml (100 ml:n sijasta). Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 15,8 % Mg:a, 1,3 % Ti:a, 3,3 % Hf:a, 4,2 % Zr:a ja 5,4 % DIBP:tä.

Esimerkki 16

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, mutta ei käytetty $ZrCl_4$:a, ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa käytettiin 5,0 g 5,6 g:n sijasta,

käytettiin 100 ml $TiCl_4$:a 50 ml:n sijasta, reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min 3 tunnin sijasta ja ennen pesua käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia.

Liete, joka sisälsi 1,0 g (4,3 mmol) $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (100 ml), lisättiin tuloksena olevaan kiintoainekseen ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C 30 min:n aikana typen alla sekoittaen kierrosnopeudella 250 min^{-1}. Nämä reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min. Sitten sekoitus lopetettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 60 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja kiintoaines käsiteltiin uudelleen $ZrCl_4$:lla täsmälleen samalla tavalla. Poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 60 °C ja kolmesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla 1,2-dikloorietaania ja kahdesti huoneenlämpötilassa heksaanilla (50 ml). Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 12,3 % Mg:a, 0,6 % Ti:a ja 16,4 % Zr:a.

Esimerkki 17

Käytettiin muuten esimerkin 1 mukaisia menettelyjä ja aineosia, mutta käytettiin 4,9 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa 5,1 g:n sijasta, 3,4 g (11 mmol) $HfCl_4$:a $ZrCl_4$:n sijasta ja koko käsittelyn ajan 100 ml (0,90 mmol) $TiCl_4$:a 50 ml:n sijasta eikä ensimmäistä eristettyä kiintoainesta pesty ennen toista käsittelyä eikä toisen käsittelyn jälkeen vaan kiintoaines pestiin ennen kuivausta viidesti lämpötilassa 60 °C ja viidesti ympäristön lämpötilassa heksaanilla (eikä 3 kertaa kussakin lämpötilassa). Tämä katalysaattorikomponentti sisälsi alkuaineanalyysin mukaan 9,4 % Mg:a, 2,2 % Ti:a ja 26,8 % Hf:a.

Esimerkki 18

Käytettiin muuten esimerkin 8 mukaisia menettelyjä ja aineosia, mutta käytettiin lietettä, joka sisälsi 2,5 g (11 mmol) $ZrCl_4$:a 1,2-dikloorietaanissa (100 ml), $ZrCl_4$:n (5,2 g) ja $TiCl_4$:n (50 ml) sijasta ensimmäisessä käsitte-

lyssä, käytettiin 5,1 g ennalta aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$-kantajaa 5,6 g:n sijasta, reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C tunnin aikana lämpötilan 100 °C sijasta ja pidettiin tässä lämpötilassa 90 min 3 tunnin sijasta, kiintoaineksen annettiin laskeutua lämpötilassa 60 °C lämpötilan 100 °C sijasta, poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 60 °C 50 ml:n annoksilla 1,2-dikloorietaania ja sitten kahdesti lämpötilassa 60 °C 50 ml:n annoksilla heksaania ja käytettiin seuraavia menettelyjä ja aineosia esimerkissä 8 kuvatun lämpötilassa 60 °C tehdyn viimeisen pesun jälkeen mutta ennen huoneenlämpötilassa tehtyjä pesuja ja siirtoa toiseen reaktioastiaan kuivattavaksi.

Tuloksena oleva kiintoaine käsiteltiin puhtaalla $TiCl_4$:llä (50 ml, 0,45 mmol) ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 100 °C tunnin aikana hiljaisen argonvirtauksen alla sekoittaen kierrosnopeudella 300 min^{-1}. Nämä reaktio-olosuhteet pidettiin yllä 90 min. Sitten sekoitus lopetettiin ja kiintoaineksen annettiin laskeutua noin 20 min lämpötilassa 100 °C. Sitten poistettiin supernatantti ja tuloksena oleva kiintoaines pestiin viidesti lämpötilassa 60 °C ja viidesti ympäristön lämpötilassa 50 ml:n annoksilla heksaania. Katalysaattorikomponentti sisälsi analyysin mukaan 11,8 % Mg:a, 3,4 % Ti:a ja 16,0 % Zr:a.

Polymeroinnit, joissa käytettiin esimerkkien 1 - 7, 15 ja 17 mukaisia katalysaattoreita, tehtiin sekoituksella varustetussa 4,5 l:n panosreaktorissa, jota oli huuhdottu 1 tunti kuumalla argonilla, jäähdytetty ja huuhdottu sitten propeenikaasulla. Käyttämällä tavanomaista Schlenk-menetelmää kiinteää katalysaattorikomponenttia (0,01 - 0,02 g) ja aktivaattoria (6,7 mmol) esisekoitettiin 5 min inerttikaasuatmosfäärissä heksaanissa (50 - 75 ml) ja panostettiin seos reaktoriin. Kun aktivaattorin kanssa käytettiin elektroninluovuttajaa, sitä esisekoitettiin aktivaattorin kanssa 5 min ennen sekoittamista kiinteän kata-

lysaattorikomponentin kanssa. Alumiinin suhde elektroninluovuttajaan vaihteli alueella 20:1 - 80:1, kun luovuttajaa käytettiin. Sitten reaktoriin lisättiin 2,2 l nestemäistä propeenia. Kun käytettiin vetyä, sitä panostettiin reaktoriin tarvittava määrä moolimassan alentamiseksi halutulle alueelle ja reaktori kuumennettiin lämpötilaan 50 - 80 °C 5 minuutissa. Tämä lämpötila pidettiin yllä 2 tuntia. Sitten reaktorista päästettiin ulos kaasumaiset aineet ja sitä huuhdottiin argonilla. Polymeeri poistettiin ja kuivattiin lämpötilassa 80 °C 2 tuntia. Tarvittaessa polymeeri jäähdytettiin nestetypessä ja jauhettiin sitten keskimääräiseen hiukkaskokoon noin 1 mm ennen analysointia. Käytetyt olosuhteet, aineosat ja analyysitulokset esitetään jäljempänä taulukossa 1.

Esimerkki 20

Käytettiin esimerkin 2 mukaista katalysaattorikomponenttia ja esimerkkien 1 - 7, 15 ja 17 mukaisten katalysaattoreiden yhteydessä käytettyä polymerointimenettelyä, paitsi että reaktoriin lisättiin 33 g (0,58 mol) 1-buteenia nestemäisen propeenin lisäämisen jälkeen mutta ennen kuumentamista käytettyyn reaktiolämpötilaan. Tuloksena olevan kopolymeerin sulamispiste oli 145 °C ja ΔH_f 15 J/g, molemmat DSC:llä määritettyinä, ja se sisälsi noin 2,6 % buteenia ^{13}C-NMR:n mukaan.

Esimerkki 21

Käytettiin esimerkin 2 mukaista katalysaattorikomponenttia ja esimerkkien 1 - 7, 15 ja 17 mukaisten katalysaattoreiden yhteydessä käytettyä polymerointimenettelyä, paitsi että lisättiin vähitellen noin 100 g eteeniä aloittaen lisäys reaktorin sisällön kuumennuttua käytettävään reaktiolämpötilaan ja jatkaen lisäämistä koko polymerointireaktion ajan. Tuloksena olevalla kopolymeerillä ei ollut havaittavissa olevaa sulamispistettä alueella 40 - 200 °C DSC:llä tutkittuna, ja se sisälsi noin 15 % eteeniä ^{13}C-NMR:n mukaan.

Esimerkki 22

Käytettiin esimerkin 2 mukaista katalysaattoria yhdessä TIBAL-aktivaattorin (10 mmol) kanssa ja esimerkkien 1 - 7, 15 ja 17 mukaisten katalysaattoreiden yhteydessä käytettyä polymerointimenettelyä, paitsi että käytettiin laimennusaineena 2,0 l isobutaania nestemäisen propeenin (2,2 l) sijasta, reaktiolämpötila pidettiin yllä 3 tuntia 2 tunnin sijasta ja lisättiin eteeniä aloittaen lisäys ennen kuumentamista ja jatkaen sitä sen jälkeen, niin että paine pysyi suunnilleen arvossa 2100 kPa.

Muut esimerkeissä 20 - 22 käytetyt olosuhteet, aineosat ja saadut analyysitulokset esitetään alla olevassa taulukossa I.

Taulukko I

Esim. nro	Aktivaattori	Elektronin luovuttaja	Al:Si[1]	Polymerointilämpötila (°C)	H_2 (mol-%) laimennusaineesta	Polymeerisaanto (kg/polypropeenia/g katalysaattorina	Ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukeneva osa (%)	Rajaviskositeettiluku IV (koko polymeeri)	Ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan osan rajaviskositeettiluku IV
1	TIBAL	-	-	70	-	18	66	3,0	2,2
	TIBAL	-	-	70	0,15	20	65	2,0	1,9
	TIBAL	-	-	70	0,35	23	64	1,8	1,7
	TIBAL	-	-	80	-	15	65	2,6	1,9
	TEAL	TB4MS	20:1	70	-	3.1	36	5,8	3,0
2	TIBAL	-	-	70	-	32	80	2,6	2,4
	TEAL	DMMS	20:1	70	-	15	62	3,7	3,2
	DIBAL-H	TB4MS	20:1	70	-	13	68	3,6	2.7
	TIBAL	DMMS	60:1	60	-	16	74	3,3	2,5
3	TIBAL	-	-	50	-	21	52	3,0	1,9
4	TIBAL	-	-	70	-	12	69	3,3	2.3
	TIBAL	DMMS	60:1	70	-	7.7	65	4,0	3.2
5	DIBAL-H	-	-	70	-	13	53	3,7	2,0
	TEAL	DPMS	20:1	70	-	6	26	5,3	3.0
	TEAL	TB4MS	20:1	70	-	6	21	6,9	3,1
6	TEAL	TB4MS	20:1	70	0,35	15	7,2	2,6	1,4
	TEAL	DMMS	20:1	70	0,35	16	23	2,3	1.7
7	TEAL	TB4MS	20:1	70	0,35	21	7,1	2,9	1.5
	TEAL	DMMS	20:1	70	0,15	18	23	3,1	2,6
15	TEAL	TB4MS	60:1	70	0,35	10	21	3,0	1,5
	TEAL	TB4MS	80:1	70	0,35	11	19	2,3	1.4
17	TIBAL	-	-	50	-	8	78	3,2	2.6
20	TIBAL	-	-	70	-	28	82	2,4	2.4
21	TIBAL	-	-	70	-	48	87	3,2	2.4
22	TIBAL	-	-	75	1,8	13	-	3,4	-

1. Moolisuhde Al:silaani

Polymeerit ja kopolymeerit, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa kiinteästä katalysaattorikomponentista, ovat polyeteeniä lukuun ottamatta pehmeitä tai kumimaisia polymeerejä, joiden 1) huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukevan fraktion osuus on noin 50 - 90 %, 2) rajaviskositeettiluku on suurempi kuin 1,0 ja korkeintaan noin 6,0 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamispiste (T_M), kun sellainen havaitaan, on 140 - 160 °C määritettynä DSC:llä ja joiden kiteisyysaste mitattuna sulamislämmön (ΔH_f) kautta muuttuu käänteisesti ja lineaarisesti ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan fraktion osuuden funktiona ja on tyypillisesti noin 13 - 28. Saanto on noin 9000 - 60 000 g polymeeriä/g katalysaattoria 2 - 3 tuntia kestävässä polymerointireaktiossa.

Tämän keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla valmistetun polyeteenin rajaviskositeettiluku on korkeintaan noin 20 sen mukaan, käytetäänkö ketjunvaihtoainetta, ja jos sitä käytetään, ketjunvaihtoainemäärän mukaan. Lisäksi tämän keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla valmistetun polyeteenin moolimassajakautuma on leveä, tyypillisesti leveämpi kuin polyeteenillä, joka on valmistettu käyttämällä järjestelmää, joka sisältää magnesiumkloridikantajalla kiinteää titaanitetrakloridikatalysaattorikomponenttia ja kokatalysaattorina organoalumiiniyhdistettä.

Polymeerien ja kopolymeerien, jotka on valmistettu käyttämällä tämän keksinnön mukaista katalysaattoria, jossa kiinteä katalysaattorikomponentti sisältää elektroninluovuttajaa, 1) ksyleeniin liukenevan fraktion osuus on noin 5 - 60 %, 2) rajaviskositeettiluku on 2 - 10 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamislämpö on DSC:llä mitattuna pienempi kuin voimakkaasti isotaktisilla polymeereillä ja 4) ksyleeniin liukenevan fraktion rajaviskositeettiluvun suhde koko polymeerin rajaviskositeettilukuun on vähintään 0,50. Kiteisyysaste, joka saadaan

DSC:llä mitatusta sulamislämmöstä (ΔH_f), on alhaisempi tämän keksinnön mukaisilla polymeereillä, jotka on valmistettu käyttämällä elektroninluovuttajaa sisältävää kiinteää katalysaattorikomponenttia (tyypillisesti 20 - 90 J/g), kuin isotaktisilla polymeereillä tai kopolymeereillä, jotka on valmistettu käyttämällä kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka käsittää halogeenipitoista titaaniyhdistettä ja elektroninluovuttajaa aktivoidulla magnesiumdihalogenidikantajalla, erityisesti magnesiumdikloridilla, yhdessä kokatalysaattorina toimivan trialkyylialumiiniaktivaattorin ja elektroninluovuttajan kanssa (tyypillisesti 100 J/g).

Tämän keksinnön mukaisilla polymeereillä ja kopolymeereillä on yleensä säädellyt taktisuusominaisuudet, kuten niiden huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukenevat fraktiot osoittavat, ja ksyleeniin liukenevan fraktion rajaviskositeettiluvun suhde koko polymeerin rajaviskositeettilukuun on vähintään 0,50. Lisäksi propeenipolymeereillä, joissa ksyleeniin liukenevan fraktion prosenttiosuus on suuri, ksyleeniin liukenevan fraktion rajaviskositeettiluvun suhde koko polymeerin rajaviskositeettilukuun on vähintään 0,70, ja niillä on paremmat murtovenymä- ja jännitysmuodonmuutosominaisuudet kuin kaupallisesti saatavissa olevilla isotaktisilla polymeereillä. Lisäksi tämän keksinnön mukaisten polymeerien rajaviskositeettiluku on korkeampi kuin kaupallisesti saatavissa olevien ataktisten polymeerien, jotka ovat vahamaisia, kiinteitä, moolimassaltaan pieniä polymeerejä, joiden rajaviskositeetiluku on alle 0,5 ja joita käytetään yleensä liimakerroksina monikerrosrakenteissa.

Tämän keksinnön mukaisille polymeereille on lisäksi tunnusmerkillistä, että niiden isotaktisuusaste on 45 - noin 85 % määritettynä isotaktisten pentadien lukumääräosuutena ^{13}C-NMR-analyyttisesti ja sulamispiste 140 - 160 °C.

Tämän keksinnön mukaisia polymeerejä voidaan käyttää uni- ja biaksiaalisten kalvojen, kuitujen, ruisku- ja muottipuristettujen tuotteiden ja suulakepuristustuotteiden valmistukseen. Niitä voidaan käyttää myös kankaanpäällystys- ja suulakepuristuspäällystyssovelluksiin ja kuumasulateliimoissa.

Tämän keksinnön mukaisiin polymeereihin voidaan sekoittaa yhtä tai useampaa täyteainetta, kuten alumiinioksiditrihydraattia, talkkia, kalsiumkarbonaattia, wollastoniittia ($CaSiO_3$), kiillettä, metallihiutaleita, lasihiutaleita, jauhettua lasia, lasihelmiä, lasikuituja, hiilikuituja, metallikuituja ja aramidikuituja. Kun täyteaineita on läsnä, niiden osuus on tyypillisesti noin 1 - 40 paino-% polymeerimateriaalista.

Läsnä voi olla myös tavanomaisia lisäaineita, kuten stabilointiaineita ja pigmenttejä. Hapettumisenestoainetyyppisiä stabilointiaineita voi olla läsnä noin 0,05 - 1,0 sadasosaa polymeerimateriaalin massasta. Jos käytetään antasideja, niitä on tyypillisesti läsnä noin 0,05 - 0,5, edullisesti noinn 0,05 - 0,2 sadasosaa polymeerimateriaalin massasta. Lämpöstabilointiaineita voidaan käyttää noin 0,05 - 1 sadasosaa polymeerimateriaalin massasta. Pigmenttejä voidaan käyttää noin 0,2 - 5, edullisesti noin 2 - 3 sadasosaa polymeerimateriaalin massasta.

Tyypillisiin hapettumisenestoaineisiin kuuluvat estetyt fenoliyhdisteet, kuten tetrakis[metyleeni(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksihydrosinnamaatti)]metaani. Soveltuviin antasideihin kuuluvat alkali- ja maa-alkalimetallistearaatit, kuten natriumstearaatti ja kalsiumstearaatti. Tioesterit, kuten trilauryylitritiofosfaatti (TLTTP) ja distearyylitiodipropionaatti (DSTDP) ovat tyypillisiä lämpöstabilointiaineita. Soveltuviin pigmentteihin kuuluvat hiilimusta ja titaanidioksidi.

Tässä esitetyn keksinnön muut piirteet, edut ja suoritusmuodot käynevät helposti ilmi ammattimiehille

edellä esitetystä. Tässä suhteessa todettakoon, että vaikka keksinnön erityissuoritusmuotoja on kuvattu huomattavan yksityiskohtaisesti, voidaan näistä suoritusmuodoista tehdä variaatioita ja muunnoksia poikkeamatta keksinnön hengesta ja sen suoja-alan piiristä, jota on kuvattu ja joka määritellään patenttivaatimuksissa.

Patenttivaatimukset

1. Kiinteä katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$:a tai sen alkoholiadditiotuotetta, kiinteän kantajan, joka on ensin käsitelty yhdistelmällä, joka sisältää halogeenipitoista titaanimetalliyhdistettä ja ainakin yhtä halogeenipitoista muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdistettä, vaihtoehtoisesti elektroninluovuttajan läsnäollessa, ja sen jälkeen yhden tai useamman kerran halogeenipitoisella titaanimetalliyhdisteellä tai halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä tai niiden yhdistelmällä, jolloin kiintoaineet on erotettu eri käsittelyjen välillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että halogeenipitoinen siirtymämetalliyhdiste on Sc:n, Ti:n, Zr:n, Hf:n, V:n, Nb:n tai Ta:n halogenidi, oksihalogenidi, C_{1-12}-alkoksihalogenidi, hydridohalogenidi ja C_{1-12}-alkyylihalogenidi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että halogeenipitoinen siirtymämetalliyhdiste on Ti-, Zr- tai Hf-kloridi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetalliyhdisteitä on läsnä 5 - 100 moolia yhtä moolia kohden $MgCl_2$:a.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kiinteän katalyyttikomponentin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että aktivoitua vedetöntä $MgCl_2$:a, sen alkoholiadditiotuotetta tai sen aktivoimatonta esiastetta käsitellään inertissä atmosfäärissä ensin yhdistelmällä, joka sisältää halogeenipitoista titaanimetalliyhdistettä ja ainakin yhtä halogeenipitoista muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdistettä, vaihtoehtoisesti elektroninluovutta-

jaa sisältävässä polaarisessa nestemäisessä väliaineessa, ja sen jälkeen yhden tai useamman kerran halogeenipitoisella titaanimetalliyhdisteellä tai halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä tai niiden yhdistelmällä, aluksi lämpötilassa 0 °C ja sitten 30 - 120 °C:n lämpötilassa kunkin käsittelyn kestäessä 30 - 240 minuuttia, jolloin kiintoaineet erotetaan eri käsittelyjen välissä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivoitu vedetön $MgCl_2$ käsitellään ensin halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä ja sitten halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muun siirtymämetallin kuin titaanin halogeenipitoisen yhdisteen metalli on Sc, Zr, Hf, V, Nb tai Ta.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivoitu vedetön $MgCl_2$ käsitellään halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä ja vähintään yhdellä halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä ja sitten halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä yksinään tai yhdistettynä muun siirtymämetallin kuin titaanin samaan tai eri halogeenipitoiseen yhdisteeseen.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivoitu vedetön $MgCl_2$ käsitellään halogeenipitoisella titaaniyhdisteellä ja mahdollisesti vähintään yhdellä halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä, sitten vähintään yhdellä halogeenipitoisella muun siirtymämetallin kuin titaanin yhdisteellä yksinään tai yhdistettynä halogeenipitoiseen titaanisiirtymämetalliyhdisteeseen ja sitten muun siirtymämetallin kuin titaanin halogeenipitoisella yhdisteellä, joka on sama tai eri yhdiste kuin välittömästi edeltävässä käsittelyssä käytetty.

10. Katalyytti vähintään yhden alfa-olefiinin polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) aktivaattorina organometalliyhdistettä mahdollisesti yhdessä elektroninluovuttajan kanssa ja (b) patenttivaatimuksen 1 mukaista kiinteää katalyyttikomponenttia.

11. Katalyytti vähintään yhden alfa-olefiinin polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) aktivaattorina organometalliyhdistettä mahdollisesti yhdessä elektroninluovuttajan kanssa ja (b) patenttivaatimuksen 2 mukaista kiinteää katalyyttikomponenttia.

12. Katalyytti vähintään yhden alfa-olefiinin polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) aktivaattorina organometalliyhdistettä mahdollisesti yhdessä elektroninluovuttajan kanssa ja (b) patenttivaatimuksen 3 mukaista kiinteää katalyyttikomponenttia.

13. Katalyytti vähintään yhden alfa-olefiinin polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) aktivaattorina organometalliyhdistettä mahdollisesti yhdessä elektroninluovuttajan kanssa ja (b) patenttivaatimuksen 4 mukaista kiinteää katalyyttikomponenttia.

14. Menetelmä alfa-olefiinien polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan vähintään yhtä alfa-olefiinimonomeeria, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, inertin hiilivetyliuottimen ja patenttivaatimuksen 10 mukaisen katalysaattorin läsnä ollessa suunnilleen lämpötilassa 50 - 80 °C 1 - 4 tuntia ja otetaan talteen tuloksena oleva polymeeri.

15. Tuote, joka saadaan polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinimonomeeria, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, patenttivaatimuksen 10 mukaisen katalysaattorin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa komponentista (b), t u n n e t t u siitä, että se käsittää polymeeriä, jonka

1) huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukevan fraktion osuus on noin 50 - 90 %, 2) rajaviskositeettiluku on noin 1,0 - noin 6,0 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamispiste (T_M), kun sellainen havaitaan, on 140 - 160 °C määritettynä DSC:llä ja 4) jonka kiteisyysaste mitattuna sulamislämmön (ΔH_f) kautta muuttuu käänteisesti ja lineaarisesti ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan fraktion osuuden funktiona ja on noin 13 - 28.

16. Tuote, joka saadaan polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinimonomeeria, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, patenttivaatimuksen 11 mukaisen katalysaattorin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa komponentista (b), t u n n e t t u siitä, että se käsittää polymeeriä, jonka 1) huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukevan fraktion osuus on noin 50 - 90 %, 2) rajaviskositeettiluku on noin 1,0 - noin 6,0 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamispiste (T_M), kun sellainen havaitaan, on 140 - 160 °C määritettynä DSC:llä ja 4) jonka kiteisyysaste mitattuna sulamislämmön (ΔH_f) kautta muuttuu käänteisesti ja lineaarisesti ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan fraktion osuuden funktiona ja on noin 13 - 28.

17. Tuote, joka saadaan polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinimonomeeria, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, patenttivaatimuksen 12 mukaisen katalysaattorin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa komponentista (b), t u n n e t t u siitä, että se käsittää polymeeriä, jonka 1) huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukevan fraktion osuus on noin 50 - 90 %, 2) rajaviskositeettiluku on noin 1,0 - noin 6,0 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamispiste (T_M), kun sellainen havaitaan, on 140 - 160 °C määritettynä DSC:llä ja 4) jonka kiteisyysaste mitattuna sulamislämmön (ΔH_f) kautta muuttuu käänteisesti ja lineaarisesti

ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan fraktion osuuden funktiona ja on noin 13 - 28.

18. Olefiinipolymeerimateriaali, joka saadaan polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinimonomeeria, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H tai haaroittunut tai suoraketjuinen C_{1-12}-alkyyliryhmä tai substituoimaton tai substituoitu sykloalkyyliryhmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää polymeeriä, jonka 1) ksyleeniin liukenevan fraktion osuus on noin 5 - 50 %, 2) rajaviskositeettiluku on noin 2 - 10 ketjunvaihtoaineen poissa ollessa, 3) sulamislämpö DSC:llä mitattuna on alhaisempi kuin isotaktisuusasteeltaan korkealla olefiinipolymeerillä ja 4) ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenevan fraktion rajaviskositeettiluvun suhde koko polymeerin rajaviskositeettilukuun on vähintään 0,50.

19. Tuote, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinia, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H, patenttivaatimuksen 10 mukaisen katalyytin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa komponentista (b).

20. Tuote, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu polymeroimalla vähintään yhtä alfa-olefiinia, jolla on kaava CH_2=CHR, jossa R on H, patenttivaatimuksen 11 mukaisen katalyytin avulla elektroninluovuttajan puuttuessa komponentista (b).

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO	LUOKKA	TUTKIJA	TUTKIMUSTUL. SAATU
905056	C08F 4/658	Hkk	US EP

TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT	TUTK. KESK. *)
	FI SE NO DK CH DE WO EP GB US	
C08F 4/64	X X X X	

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) FI A 90 4061	C08F 4/685	
2) FI C 74476	C08F 10/02	
3) EP A2 273208	C08F 10/00	
4) US 4198772	C08F 4/64	
5) US 4849390	C08F 4/64	
6)		
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTYMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA, HAKUSANAT YM.)

HELSINKI 20.12.1995

PÄIVÄYS

ALLEKIRJOITUS