



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64943

C (45) Patenti on julkaistu 10.12.1984
Patent on julkaistu
(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 08 F 4/02, 4/78, 10/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	772009
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	28.06.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	28.06.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	30.12.77
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad	31.10.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	29.06.76
USA(US)	700843

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

(72) Allen Noshay, East Brunswick, New Jersey, Frederick John Karol,
Belle Mead, New Jersey, USA(US)

(74) Oy Borenius & C:o Ab

(54) Kantoaineessa oleva kromipitoinen katalysaattoriseos, sen valmistus
ja käyttö alfaolefiinien polymeroimiseksi - På en bärare anbringad
kromhaltig katalysatorblandning, dess framställning och användning
för polymerisering av alfaolefiner

Keksinnön kohteena on fluoridoituun kantoaineeseen sijoitettu kromipitoinen katalysaattoriseos, joka on tarkoitettu alfaolefiinien polymeroimiseksi. Keksinnön kohteina ovat myös menetelmät näiden katalysaattoriseosten valmistamiseksi sekä niiden käyttö etyleenin polymerisoimiseksi yksistään tai yhdessä muiden alfaolefiinien kanssa.

Etyleenä voidaan polymeroida yksistään tai sekapolymeroida muiden olefiinien kanssa alhaisissa paineissa, jotka toisin sanoen ovat pienemmät kuin n. 7 MPa tai suurissa paineissa, jotka ovat suuremmat kuin n. 7 MPa, käyttämällä katalysaattoriseoksia, jotka sisältävät orgaanisia kromiyhdisteitä, jotka on sijoitettu epäorgaanisiin oksidikantoaineisiin, kuten piidioksidia, piidioksidia ja alumiinioksidia, toriumoksidia tai sirkoniumoksidia oleviin kantoaineisiin. Näistä kantoaineista, eli kantajista, käytetään selityksessä myös sanontaa "kantimet".

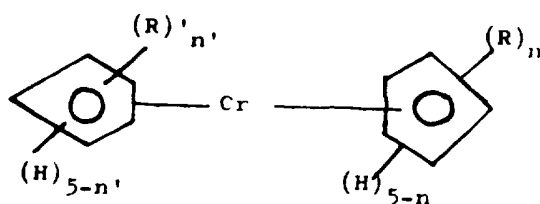
Ennen on todettu välttämättömäksi ensin kuivata kantoaineet vapaan veden poistamiseksi niistä ja tämän jälkeen aktivoida kantoaineet ennen siirtometalliyhdisteen sijoittamista niille, vähintään 300 °C:ssa ja sopivasti 500...850 °C:ssa vähintään 4...8 tuntia. Tämä aktivointivaihe poistaa OH-ryhmät kantoaineista ja muodostaa aktiivipaikkoja siirtometalliyhdisteiden sijoittamiseksi.

Siinäkin tapauksessa, että näitä olefiinien polymerointikatalysaattoreita valmistetaan näissä ankarissa olosuhteissa, on niiden käyttökelpoisuus kaupalliselta kannalta

rajoittunut syystä, että on vaikeaa valvoa katalysaattoriseoksen toistettavuutta, ja että aktivointilaitteisto pyrkii palamaan rikki siinä pitkäaikaisessa korkean lämpötilan alaisessa käytössä, jolle tämä laitteisto joutuu alttiiksi.

Ennestään tunnetun tekniikan mukaan ei saada vaihtoehtoisesti mitään alhaisessa lämpötilassa soveltuvaa menetelmää piidioksidin kannattamien orgaanisia kromiyhdisteitä sisältävien katalysaattoreiden valmistamiseksi, joiden katalysaattorien avulla voidaan valmistaa polymeraatteja, joiden molekyylipainojen jakautuma ahtaissa rajoissa, ja samalla saadaan pysytetyksi suuri polymeroitumistehokkuus ja alttius vedyn liittymiselle.

Keksinnön kohteena on katalysaattiseos alfaolefiinien polymerointia varten, joka katalysaattoriseos sisältää viittä yhtä orgaanista kromiyhdistettä, joka on sijoitettu piidioksidikantoaineeseen, joka on fluoroitu käyttämällä vähemmän kuin 10 paino-% fluoroimisainetta, laskettu kantoaineen painosta. Nämä katalysaattoriseokset tunnetaan siitä, että orgaanisena kromiyhdisteenä on kromoseeniyhdiste, jonka rakenne on



jossa kaavassa R ja R' kumpikin tarkoittavat hiilivetyradikaalia, jossa on 1...20 hiiliatomia, ja jokainen n ja n' on kokonaisluku 0...5.

Erikoisen suositut katalysaattoriseokset sisältävät 0,5...10 paino-% orgaanista kromiyhdistettä, joka on sijoitettu näille kantimille.

Keksinnön kohteina ovat myös näiden katalysaattoriseosten valmistusmenetelmät ja käyttö kuten oheisista patenttivaatimuksista ilmenee.

Keksinnön mukaisissa katalysaattoriseoksissa kantoaineena eli kantimena käytettävät piidioksidit ovat huokoisia materiaaleja, joiden ominaispinta on suuri, eli toisin sanoen 50,,1000 m²/g ja hiukkaskoko on 25...200 m. Käytettäessä kannatushiukkasia fluidaatiokerroksen käyttöön perustuvassa reaktorikäsittelyssä on hiukkasten sopivasti oltava osiin jakautuvia, mikä tarkoittaa kannatushiukkasten kykyä murtua siinä tapauksessa, että niitä käytetään seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerroksessa sellaisen polymeraatin ollessa läsnä, joka kasvaa hiukkasen varassa, joten hiukkanen itsestään laajenee ja muodostaa lukuisia uusia hiukkasia, jotka sisältävät niukasti katalysaattorijäännöstä.

Voidaan käyttää mitä tahansa laatua olevaa piidioksidia, mutta erikoisen sopivasti käytetään mikropallomaista keskinkertaisen tiheyden (MSID) omaavaa piidioksidia, jonka ominaispinta on $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huukosten halkaisija on 20 nm (laatua "G-952, W.R.Grace and Comp."), ja keskinkertaisen tiheyden (ID) omaavaa piidioksidia, jonka ominaispinta on $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huukosten halkaisija on 16,4 nm (laatua "G-56, W.R. Grace and Comp."). Voidaan sopivasti myös käyttää muita laatuja, esim. laatua G-968 olevaa piidioksidia (merkintä W.R. Grace & Comp.), jonka ominaispinta on $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huukosten halkaisija on 5...7 nm. Käytettäessä eri laatuksia piidioksidikantimia voidaan odottaa vaihteluja sulamisindeksi säädössä ja polymeraatin tuottavuudessa.

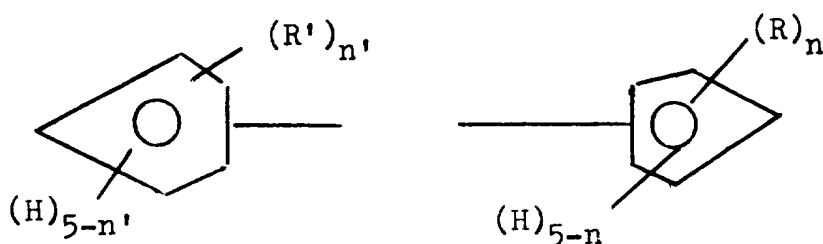
Sisällytettynä suuren ominaispinnan omaavaan edellä selitettyyn huukoiseen piidioksidikantimeen muodostaa orgaaninen kromiyhdiste pintaan ja kantimen huukosiin aktiivisia kohtia. Sitoutumatta mihinkään polymerointiteoriaan luullaan, että polymeraatit alkavat kasvaa kannatetun katalysaattorin pinnassa samoin kuin sen huukosissa. Kun huukosessa kasvanut polymeraatti tulee riittävän suureksi fluidaatiokerroksessa, murtaa se kantimen ja paljastaa täten tuoreita katalysaattorikohtia kannatetun katalysaattorin sisimmissä huukosissa samoin kuin sen muissa huukosissa. Kannatettu katalysaattori voi täten jakautua osiin monta kertaa elinikänsä kuluessa fluidaatiokerroksessa ja täten edistää sellaisen polymeraatin valmistumista, joka sisältää niukasti katalysaattorin jäännöstä, joten ei tarvitse ottaa katalysaattoria talteen polymeraattihiukkasista. Jos kannin on liian karkea, voi se mahdollisesti olla liian luja murtuakseen, mikä estää osiin jakautumista ja aiheuttaa katalysaattorin hukkaa. Lisäksi voi suurikokoinen kannin toimia lämmönvaraajana ja aiheuttaa kuumien täplien muodostumista fluidaatiokerrosjärjestelmässä.

Tämän keksinnön ainutlaatuinen tunnusmerkki perustuu siihen tosiseikkaan, että piidioksidikannin voidaan käsitellä fluorideilla suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, esim. $100...400^\circ\text{C}$:ssa, $200...400^\circ\text{C}$:ssa tai $200...300^\circ\text{C}$:ssa. Tämä ei kuitenkaan estä käyttämästä esikuumennusvaihetta haluttaessa jopa noin 900°C :ssa. Fluoridikäsittelyn lämpötilan noustessa arvosta 100 arvoon 400°C vähenee kulutettu fluoridimäärä. Tämän luullaan aiheutuvan siitä, että pienempi lukumäärä silanoliryhmiä on saatettava kosketukseen fluoridiaineen kanssa, koska kuumennus voi poistaa eräitä OH-ryhmiä piidioksidikantimesta.

Soveltuvista fluoridiaineista mainittakoon esimerkkinä seuraavat:

HF, $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$, NH_4F , NH_4BF_4 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Fluoridiaineet voidaan yleisesti selittää olevan mikä tahansa yhdiste, joka luovuttaa HF sovelletuissa aktivointi-olosuhteissa. Tällaisten yhdisteiden luettelo on esitetty hollantilaisessa patenttihakemuksessa **NL 72-10881**, ja **US-patenteissa 3 130 188** (Hogan) ja **3 445 367** (Kallenbach).

Tämän keksinnön mukaan käytettävät orgaaniset kromiyhdisteet ovat kromiin pii-sitoutuneet syklopentadienyylitai kondensoituneen renkaan sisältäviä syklopentadienyyliyhdisteitä, mukaanluettuna kromoseeniyhdisteet, kuten bis-(syklopentadienyylitai)-kromi-[II]-yhdisteet, joiden rakennekaava on



jossa kaavassa R ja R' kumpikin tarkoittavat hiilivetyradikaalia, jossa on 1...20 hiiliatomia, ja n ja n' ovat kokonaislukuja 0...5. R ja R'-hiilivetyradikaalit voivat olla tyydyttyneitä tai tyydyttämättömiä ja niistä mainittakoon alifaattiset radikaalit, kuten metyyli-, propyyli-, butyyli-, pentyyliradikaalit tai alisykliset allyyliradikaalit, kuten syklopentyyli-, sykloheksyyli- tai sykloheptyyliradikaalit, alisykliset radikaalit, kuten syklopentyyli-, sykloheksyyli- ja sykloheptyyliradikaalit, ja aromaattiset radikaalit, kuten fenyyli, naftyyli ja muut tämänkaltaiset radikaalit.

Niitä kromoseeniyhdisteitä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaan piidioksidikantimien varassa olevina katalyysaattoreina, voidaan valmistaa **US-patenteissa 2 870 183 ja 3 071 605 selitetyllä tavalla.**

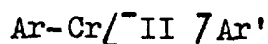
Kadellä mainittujen orgaanisten kromiyhdisteiden lisäksi voidaan myös käyttää tämän keksinnön mukaisten piidioksidikantimien varassa olevia muita orgaanisia kromiyhdisteitä katalyysaattoreina, mukaanluettuna kondensoituneen renkaan omaavat bis-(indenyyli)- ja bis-(fluorenyyli)-kromi-[II]-yhdisteet, jotka on selitetty 29.12.1975 tehdyssä **US-**

patenttijulkaisussa 4 015 059.

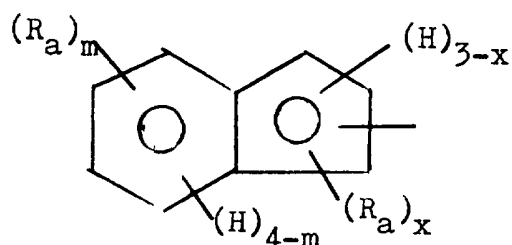
Näitä kannatettuja kondensoituneen renkaan omaavia yhdisteitä käytetään noin 0,001...25 paino-% suuruisina tai tätä suurempina määrinä, laskettuna kondensoituneen renkaan omaavan yhdisteen ja piidioksidikantimen yhteispainosta.

Nämä kondensoituneen renkaan omaavat yhdisteet voidaan sijoittaa keksinnön mukaiselle piidioksidikantimelle samalla tavoin kuin edellä selitetyt kromoseeniyhdisteet, ja näitä yhdisteitä voidaan käyttää etyleenin polymerointikatalysaattoreina.

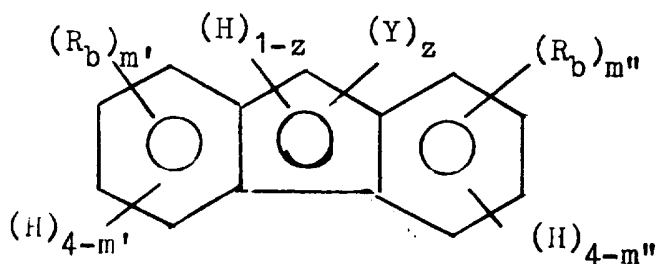
Näiden kondensoituneen renkaan omaavien orgaanisten kromiyhdisteiden rakennekaava on



jossa kaavassa Ar ja Ar' ovat samat tai erilaiset ja tarkoittavat indenyyli-radikaaleja, joiden rakennekaava on



jossa kaavassa symbolit R_a ovat samanlaisia tai erilaisia hiilivetyradikaaleja, joissa on 1...10 hiiliatomia, ja m on kokonaisluku 0...4, ja x on 0, 1, 2 tai 3 ja fluorenyyli-radikaaleja, joiden rakennekaava on



jossa kaavassa symbolit R_b tarkoittavat samoja tai erilaisia hiilivetyradikaaleja, joissa on 1...10 hiiliatomia, ja m' ja m'' voivat olla samanlaisia tai erilaisia kokonaislukuja 0...4, ja Y on H tai R_b , ja z

on 0 tai 1. Rb-hiilivetyradikaalit voivat olla tyydyttyneitä tai tyydyttämättömiä, ja niistä mainittakoon alifaattiset, alisykliset ja aromaattiset radikaalit, kuten metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli-, pentyyli-, syklopentyyli-, sykloheksyyli-, allyyli-, fenyyli- ja naftyyli-radikaalit.

Orgaanisia kromiyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai yhdistelminä keskenään. Ne sijoitetaan sopivasti piidioksidikantimelle liuoksesta. Tämä tehdään parhaiten upottamalla piidioksidikannin orgaanisen kromiyhdisteen liuokseen, minkä jälkeen liuotin haihdutetaan ilman tai alennetussa paineessa. Orgaaninen kromiyhdiste sijoitetaan sen jälkeen, kun piidioksidi on käsitelty fluoridiaineella. Vaihtoehtoisesti voidaan orgaaninen kromiyhdiste sijoittaa ennen fluoridikäsittelyä.

Piidioksidikantimelle voidaan sijoittaa 0,1...15 paino-% orgaanista kromiyhdistettä, mutta parhaiten käytetään tätä yhdistettä 10 paino-%. Sijoitettaessa 0,5...10 paino-% orgaanista kromiyhdistettä vastaa tämä piidioksidikantimelle sijoitettua kromia, laskettu piidioksidikantimen ja metallin yhteispainosta.

Keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla voidaan etyleeni polymeroida yksistään tai yhden tai useamman muun alfaolefiinin kanssa. Keksinnön mukaan etyleenin kanssa polymeroitava alfaolefiini sisältää 3...12 hiiliatomia. Nämä alfaolefiinit voivat olla mono-olefiineja tai konjugoimattomia diolefiineja.

Mono-olefiinien esimerkkeinä mainittakoon propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, 3-metyylibuteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1, 3-etyylibuteeni-1, hepteeni-1, okteeni-1, deseeni-1, 4,4-dimetyylipenteeni-1, 4,4-dietyylihekseeni-1, 3,4-dimetyylihekseeni-1, 4-butyyl-1-okteeni, 5-etyyli-1-deseeni, ja 3,3-dimetyylibuteeni-1. Käytettäväksi soveltuvien diolefiinien esimerkkeinä mainittakoon 1,5-heksadieeni, disyklopentadieeni ja etylideeni-norborneeni.

Keksinnön mukaan valmistettavat polymeraatit ovat normaalisti kiinteitä materiaaleja, joiden tiheydet ovat 0,945...0,970 g/cm³, ja sulamisindeksit 0,1...100 desigrammaa minuutissa tai enemmän.

Suosittut polymeraatit ovat etyleenin homopolymeraatteja. Sekapolymeraatit sisältävät vähintään 50 paino-% ja sopivasti vähintään 80 paino-% etyleeniä.

Piidioksidikantimen fluoridikäsittely on kaksivaiheinen, nimittäin fluoridiaineen ja piidioksidin sekoittaminen, minkä jälkeen aktivoidaan 200 °C:ssa tai tätä korkeammassa lämpötilassa. Sekoittamisvaihe ei ole kriittinen, vaan voidaan suorittaa soveltamalla mitä tahansa sopivaa tämän alan tekniikasta tunnettua menetelmää. Niinpä eräs sopiva menetelmä perustuu siihen, että yksinkertaisesti kuiviltaan sekoitetaan fluoridiainetta ja piidioksidia 30...60 minuuttia sekoittimessa. Eräs vaihtoehtoinen menetelmä perustuu siihen, että märkänä sekoitetaan liettämällä piidioksidi fluoridikäsittelyaineen, esim. ammoniumheksafluorisilikaattia vedessä tai jossain muussa liuottimessa ja tislamalla liuotin pois 90 °C:ssa. Tämä tehdään sopivasti laboratoriomittakaavassa käyttämällä yksinkertaista pyörivää alipainehaihdutinta. Lämpötila, jossa fluoridikäsittely suoritetaan piidioksidikantimen aktivoimiseksi, riippuu fluoridikäsittelyyn käytetystä aineesta ja tämän konsentraatiosta. Jos oletetaan, että piidioksidikantimen pinnassa on silanoliryhmiä, toisin sanoen $\equiv \text{SiOH}$ -ryhmiä, voidaan kantomessa olevan fluoridin määrää suhteessa kantomessa olevien silanoliryhmien määrään pitää fluoridikäsittelyyn käytetyn aineen ja aktivointilämpötilan vaikutuksen mittana. Todettiin, että ammoniumheksafluorisilikaattia 5%, 4% ja 3% konsentraatioina käytettäessä, ja suoritettaessa aktivointi vastaavasti 200 °C:ssa, 300 °C:ssa ja 400 °C:ssa, saatiin aktivoituneen piidioksidikantimen pinnassa olevia jäännössiilanoliryhmiä likimain vakiokonsentraatioin. Etyleenin polymerointiaktiiviteetti oli käytännöllisesti katsoen sama kuin sellaisten katalysaattoreiden, jotka oli valmistettu sijoittamalla kromoseenia kantomelle, joiden fluoridikäsittely oli suoritettu näissä kolmessa olosuhteessa.

Valmistettujen eri fluoridikäsittelyjen piidioksidikantimien prosenttimääräinen fluoridipitoisuus määriteltiin neutroniaktivointianalyysin avulla.

Fluoridikäsittelyllä piidioksidikantomelle sijoitetun kromoseeniyhdisteen muodostaman etyleenin polymerointiin käytettyjen katalysaattorien tehokkuus osoitettiin sekä laboratoriomittakaavassa suoritettussa polymerointikokeessa paineastiaa käyttäen että koelaitostutkimuksissa, jotka suoritettiin fluidaatiokerrosreaktoria käyttäen. Niistä kriteereistä, joita käytettiin näiden katalysaattoreiden arvostelemiseksi, mainittakoon tiheys, sulamisvalumissuhde, tuotos, hiukkaskoko, reaktio vedyn kanssa ja saadun polyolefiinin sykloheksaanilla uutettavissa olevat komponentit.

Tiheys määritettiin ASTM-normin D-1505 mukaan ja lausuttiin suurena g/cm^3 . Tähän määrittelyyn käytetyt koelevyt suhditettiin tunnin ajan 120°C :ssa tasapainokiteisyyden saavuttamiseksi.

Sulamisindeksi määritettiin ASTM-normin D-1238 mukaan 190°C :ssa ja ilmaistiin desigrammoina minuutissa.

Valumisnopeus määritettiin ASTM-normin D-1238 mukaan käyttämällä 10 kertaa niin suurta painoa kuin valumisindeksikokeessa

$$\text{sulamisvalumissuhde (MFR)} = \frac{\text{valumisnopeus}}{\text{sulamisindeksi}}$$

Sykloheksaanilla uutettavissa olevat komponentit määritettiin mittamalla näytteen se määrä, joka saatiin uutetuksi keittämällä näytettä sykloheksaanissa 18 tuntia palautustislausta soveltaen. Sykloheksaanilla uutettavissa olevien komponenttien määrä kuvaa niiden pienen molekyylipainon omaavien polymeraattien määrää, jotka muodostuvat määrättyä katalyysaattoria käytettäessä. Monissa lopullisissa käyttö-tarkoituksissa on sykloheksaanilla uutettavissa olevat komponentit ilmeisesti eduksi.

Hiukkaskoko määritettiin seula-analyysin perusteella ja lausuttiin halkaisijan cm-yksikköinä.

Etyleenin polymerointi yksistään tai alfa-olefiinien sekapolymeerien kanssa suoritettiin saattamalla monomeeripanoksen kosketukseen katalyyttisin määrin käytetyn fluoridilla käsitellyn piidioksidin kannattaman kromoseeniyhdisteen kanssa lämpötilassa ja paineessa, jotka riittivät polymerointireaktion käynnistämiseksi. Haluttaessa voidaan inerttiä orgaanista liuotinta käyttää laimentimena ja materiaalien käsittelyn helpottamiseksi.

Polymerointilämpötila on $30^\circ\text{C} \dots 100^\circ\text{C}$, riippuen suuresti käyttöpaineesta, monomeeripanoksen kokonaispaineesta, käytetystä katalyysaattorijärjestelmästä ja katalyysaattorin konsentraatiosta. Valittu käyttölämpötila riippuu polymeraatin halutusta valumisindeksistä, koska tämä lämpötila on myös tekijä, jolla säädetään polymeraatin molekyylipainoa. Tämä lämpötila on sopivasti rajoissa $30^\circ\text{C} \dots 100^\circ\text{C}$ siinä tapauksessa, että sovelletaan tavanomaista liete- tai hiukkasten muotoilumenetelmää, joka suoritetaan orgaanisessa inertissä liuottimessa.

Kuten olefiinien useimmissa polymerointireaktioissa pyrkivät korkeammat polymerointilämpötilat johtamaan pienemmän keskimolekyyllipainon, siis suuremman sulamisindeksi omaavien polymeraattien muodostumisen.

Paineena voidaan käyttää mitä tahansa painetta, joka riittää monomeeripanoksen polymerointireaktion käynnistämiseen, ja tämä paine voi inerttiä kaasua laimentimena käytettäessä olla ilman paine - paine n. 7000 MPa. Suositettu painealue on rajoissa ilman paine - n. 7 MPa ja varsinkin n. 1,4...5,5 MPa.

Käytettäessä keksinnön mukaisessa menetelmässä orgaanista inerttiä liuotinta on tämän oltava inertti reaktiojärjestelmän kaikkiin muihin komponentteihin ja tuotteisiin nähden, ja oltava stabiili käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Ei kuitenkaan ole välttämätöntä, että tämä orgaaninen liuotinväliaine myös toimii valmistetun polymeraatin liuottimena. Käytettäviksi soveltuvista inerteistä orgaanisista liuottimista mainittakoon tyydyttyneet alifaattiset hiilivedyt, esim. isopentaani, heksaani, heptaani, iso-oktaani ja puhdistettu paloöljy; tyydyttyneet sykloalifaattiset hiilivedyt, esim. syklopentaani, sykloheksaani, dimetyylisyklopentaani ja metyyllisykloheksaani; aromaattiset hiilivedyt, esim. bentseeni, tolueni ja ksyleenit; ja klooratut hiilivedyt, esim. klooribentseeni, tetrakloorietyleeni ja orto-diklooribentseeni. Erikoiden sopivia liuotinväliaineita ovat sykloheksaani, pentaani, isopentaani, heksaani ja heptaani.

Haluttaessa suorittaa polymerointi siten, että kiinteän aineen osuus on suuri on eduksi, että liuotin on nestemäisenä polymerointilämpötilassa. Toimittaessa esim. lämpötilassa, joka on alempi kuin polymeraatin ja liuottimen liukenemislämpötila, voidaan menetelmä pääasiallisesti toteuttaa liete- tai suspensiopolymerointina, jossa polymeraatti itse asiassa saostuu nestemäisestä reaktioväliaineesta, johon katalysaattori on suspendoitunut hienojakoisena.

Tämä lietejärjestelmä riippuu tietenkin polymeroinnissa käytetystä liuottimesta sekä lämpötilasta, jossa valmistettu polymeraatti liukenee tähän liuottimeen. Sovellettaessa menetelmää, jossa muodostuu hiukkasia on edullisinta käyttää lämpötilaa, joka on alempi kuin se lämpötila, jossa polymeraatti normaalisti liukenee valittuun liuottimeen. Niinpä täten valmistetun polyetyleenin liukenemislämpötila voi olla 90 °C sykloheksaanissa mutta 110 °C pentaanissa. Tälle hiukkasmuodossa

tapahuuvalle polymerointijärjestelmälle on tunnusomaista, että polymeraatin suuri kiinteiden aineiden pitoisuus on saavutettavissa myös alhaisissa lämpötiloissa, kunhan sekoitetaan riittävästi niin, että saavutetaan monomeerin sopiva sekoittuminen polymerointimassaan. Havaitaan, että vaikka polymeroitumisnopeus voi olla hiukan pienempi alemmassa lämpötilassa, liukenee monomeeri helpommin liuotinväliaineeseen, mikä vastavaikuttaa mahdollisia taipumuksia hitaampaan polymeroitumiseen ja/tai polymeraatin pienempään tuotokseen.

Lietemenetelmälle on myös tunnusomaista, että monomeerillä näyttää olevan huomattava liukoisuus myös lietteen kiinteään osaan, niin että lietteessä voidaan saada syntymään kooltaan laajoissa rajoissa olevia kiinteitä hiukkasia, kunhan pidetään huoli sopivasta sekoittamisesta ja pysytetään sopiva polymerointilämpötila. Kokemukset ovat osoittaneet, että lietemenetelmän avulla voidaan saada järjestelmä, jonka kiinteiden aineiden pitoisuus on yli 50% edellyttäen, että voidaan saavuttaa riittävä sekoittumisaste. Lietemenetelmää sovelletaan erikoisen edullisesti siten, että lietteessä on 30...40% kiinteitä aineita.

Polymeraatin talteenotto liuotinväliaineesta supistuu yksinkertaiseksi suodatus- ja/tai kuivauskäsittelyksi, eikä tarvita mitään toimenpiteitä polymeraatin puhdistamiseksi tai katalysaattorin erottamiseksi ja puhdistamiseksi. Polymeraatissa olevan katalysaattorin jäännöskonsentraatio on niin pieni, että katalysaattori voidaan haitatta jättää polymeraattiin.

Siinä tapauksessa, että liuotin toimii pääasiallisena reaktioväliaineena, on liuotin sopivasti pidettävä likimain vedettömänä ja puhtaana mahdollisista katalysaattorimyrkyistä, kuten kosteudesta ja hapestasta, tislaamalla uudelleen tai muulla tavoin puhdistamalla ennen sen käyttöä menetelmässä. Käsittelemällä absorboivan aineen, kuten suuripintaisen piidioksidin, alumiinioksidin tai molekyylliseulojen avulla, voidaan edullisesti poistaa tähteetkin sellaisista saasteaineista, jotka voivat alentaa polymeroitumisnopeutta tai myrkyttää katalysaattoria polymerointireaktion aikana.

Suorittamalla polymerointireaktio ketjunsiiirtoaineena toimivan vedyn ollessa läsnä, voidaan edelleen säätää polymeraatin molekyyllipainoa. Tästä ilmiöstä käytetään nimitystä katalysaattorin "vedynherkkyys".

Kokeet ovat osoittaneet, että vetyä voidaan käyttää polymerointireaktiossa määrin, jotka vaihtelevat rajoissa 0,001...10 moolia vetyä olefiinimonomeerin moolia kohden. Useimmissa polymerointireaktioissa voidaan kuitenkin koko molekyylialue saavuttaa käyttämällä 0,001...0,5 moolia vetyä monomeerin moolia kohden.

Etyleenin polymerointi yksistään tai sekapolymerointi keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla voidaan myös suorittaa fluidaatiokerroksen käyttöön perustuvan reaktorin avulla. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää esim. fluidaatiokerrosreaktoria ja soveltaa menetelmää, joka on selitetty brittiläisessä patentissa GB 1 253 063

Seuraavat esimerkit kuvaavat edelleen keksintöä. Kaikki osat ja prosentit tarkoittavat painoa, ellei muuta nimenomaan mainita.

Esimerkit 1...4

A. Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen valmistus

Kuivaamatonta laatua G-952 (W.R. Grace and Co.) lietettiin vesiliuoksiin, joissa oli vaihtelevat määrät $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, ja tislattiin sitten kuiviin alipaineessa ja alle 100°C :ssa. Kuivattu seos aktivoitiin sitten pitämällä se 24 tuntia 200°C :ssa. Tätä menetelmää soveltaen valmistettiin aktivoituja piidioksidikantimen-näytteitä, joita oli käsitelty 2, 4, 5 ja 6 painoprosentilla $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, laskettu piidioksidin painosta. Vertailukatalysaattorit B ja C valmistettiin käyttämällä vastaavasti 10 ja 20 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

B. Fluoridilla käsiteltyjen piidioksidikantimien varassa olevien kromoseeni-polymerointikatalysaattorien valmistus

Valmistettiin neljä olefiinien polymerointiin käytettävää katalysaattorinäytettä liettämällä 0,4 g suuruisia, edellisen kohdan mukaan tehtyjä aktivoituja piidioksidikantimenmääriä liuoksiin, joissa oli 20 mg bis-(syklopentadienyyl)-kromia [II_7 (kromoseenia) 100 ml:ssa n-heksaania. Näitä lietteitä sekoitettiin 30 minuuttia kromiyhdisteen saattamiseksi laskeutumaan aktivoitulle kantimelle. Vertailukatalysaattori A valmistettiin samalla tavoin kuin edellisessä kohdassa on selitetty piidioksidista, jota oli käsitelty kohdassa A selitetyllä tavalla, mutta lisäämättä mitään $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a.

Vertailukatalysaattorit B ja C valmistettiin edellä selitetyllä tavalla ja ne olivat samat kuin esimerkeissä, paitsi että piidioksidikantimia oli käsitelty $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n suuremmilla konsentraatioilla, eli 10% ja 20%.

Vertailukatalysaattorina D on katalysaattori, jota ei ole käsitelty fluoridilla, ja jossa on 20 mg bis-(syklopentadienyyli)-kromia [II] 100 ml:ssa n-heksaania, jotka oli sijoitettu 0,4 g:lle laatua G-952 olevaa piidioksidia, joka oli aktivoitu kuumentamalla 600°C :ssa 24 tuntia, kuten on selitetty US-patentissa no 3 709 853.

C. Etyleenin lietepolymerointi

Sekoitettuun 1000 ml:n suurpaineiseen reaktioastiaan pantiin erillisissä koeajoissa jokaista edellisessä kohdassa selitettyä neljää katalysaattori- ja neljää vertailukatalysaattorilietettä. Sen jälkeen, kun kulloinkin kokeiltava katalysaattori ja vertailukatalysaattori oli pantu astiaan, johdettiin siihen etyleeniä, jonka paine oli 1,2 MPa ja vetyä, jonka paine oli 0,18 MPa niin, että kokonaispaine oli 1,38 MPa. Sekoittaminen käynnistettiin ja lämpötila nostettiin $60\ldots 70^\circ\text{C}$:een. Polymeroitumisen annettiin jatkua tässä lämpötilassa 60 minuuttia. Reaktori jäähdytettiin huoneenlämpöön ja paine poistettiin siitä.

Neljän esimerkin ja neljän vertailukokeen mukaan saadun polyetyleenin tuotokset on grammoina esitetty taulukossa 1. Nämä tulokset osoittavat, että katalysaattorin aktiviteetti riippuu piidioksidikantimeen käytetyn $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n konsentraatioista. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n optimikonsentraatio on noin 5 paino-%. Katalysaattori, joka valmistettiin käyttämällä $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n tätä optimikonsentraatiota, on samanarvoinen kuin kromoseeni-katalysaattorit, joita ei ole käsitelty fluoridilla, ja jotka vaativat korkeita aktivointilämpötiloja, esim. 600°C 24 tunnin aikana (vertailukoe D). Vertailukokeen A mukaisella katalysaattorilla, jonka piidioksidikanninta ei oltu käsitelty fluoridilla, saavutettiin polyetyleenin hyvin huono tuotos, samoin kuin vertailukokeissa B ja C, joissa käytettiin 10 ja 20% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a.

Taulukko I

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n konsentraation vaikutus piidioksidin kannattaman kromoseeni-polymerointikatalysaattoriin

Esimerkki no	Paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, joka on käytetty pii- dioksidikantimen valmis- tukseen	Aktivointi- lämpötila (°C)	Polyetyleenin tuotos grammoina 60 min. kestäneen polymeroinnin jälkeen
Vertailukoe A	0	200	5
1	2	200	33
2	4	200	92
3	5	200	160
4	6	200	99
Vertailukoe B	10	200	0
Vertailukoe C	20	200	0
Vertailukoe D	0	600	164

Edellä esitetyt tiedot osoittavat, että piidioksidikantimen fluoridi-ainepitoisuuden on oltava pienempi kuin 10 paino-%.

Esimerkit 5...16

A. Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen valmistus

Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen valmistus suoritettiin esimerkissä 1 selitetyllä tavalla, sillä erolla, että piidioksidi sekoitettiin kuiviltaan $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n kanssa, sen sijaan että käytettiin tämän viimeksi mainitun yhdisteen vesiliuosta. Piidioksidia ja $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a sisältävien kantimien aktivointi suoritettiin jälleen lämmittämällä noin 200 °C:ssa 24 tuntia. Valmistettiin kolme eri panosta fluoridilla käsiteltyjä piidioksidikantimia, käyttämällä 4, 5 ja 6 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a.

B. Fluoridilla käsiteltyjä piidioksidikanninta sisältävien kromoseeni-polymerointikatalysaattoreiden valmistus

Olefiinin polymerointiin käytettävien katalysaattoreiden näytteitä valmistettiin liettämällä neljä eri määrää jokaista fluoridilla käsiteltyä piidioksidikanninta, jotka oli valmistettu edellä kohdassa A. selitetyllä tavalla ja 100 ml:n määriä n-heksaania, joissa jokaisessa oli 20 mg kromoseenia. Täten valmistettiin katalysaattorilietteitä, joissa

oli 5, 2,5, 1,3 ja 0,6 paino-% kromoseenia piidioksidikantimilla, joita oli käsitelty käyttämällä 4, 5 ja 6 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a. Vertailuesimerkeissä käytettäviä katalysaattoreita E ja F valmistettiin esimerkissä 1B selitetyllä tavalla piidioksidista, jota ei oltu käsitelty fluorideilla, lämmittämällä 600 °C:een 4...8 tuntia ennen kromoseeniyhdisteen sijoittamista niille. Nämä vertailukatalysaattorit sisälsivät 5 ja 2,5 paino-% kromoseenia.

C. Etyleenin lietepolymerointi

Etyleenä polymeroitiin eri kokeissa katalysaattorin ja edellisen kohdan mukaan valmistettujen vertailulietteiden arvostamiseksi, joissa nämä katalysaattorit olivat samoja kuin esimerkissä 1C selitetyt, paitsi että polyetyleenin tuotokset jokaisessa kokeessa verrattiin 30 minuuttia kestäneen polymeroinnin jälkeen eikä 60 minuutin polymeroinnin jälkeen.

Näiden arvostelujen tuloksena saadut tiedot on esitetty seuraavassa taulukossa 2. Tulokset osoittavat, että fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen pienemmät kromoseenipitoisuudet ovat katalysaattorin aktiviteetin kannalta edullisia. Nämä arvot osoittavat myös, että $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n ja kromoseenin optimipitoisuuksilla on näiden katalysaattorien aktiviteetti yhtä hyvä tai parempi kuin ennestään tunnetun tekniikan mukaisten sellaisten kromoseenikatalysaattoreiden, joita ei oltu käsitelty fluorideilla (vertailut E ja F).

Taulukko 2

Piidioksidin kannattaman polymerointikatalysaattorin
kromoseenipitoisuuden ja $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n konsentraation suhde

Esim.	Paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, joka on käytetty piidioksidikantajan valmistukseen	Fluoridilla käsitellyn kantajan paino, g	Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen sisältämä kromoseenimäärä, paino-%	Aktivointilämpötila °C	Polyetyleenin tuotos grammoina 30 min. polymeroinnin jälkeen
5	4.0	0.4	5.0	200	166
6	4.0	0.8	2.5	200	212
7	4.0	1.6	1.3	200	236
8	4.0	3.2	0.6	200	237
9	5.0	0.4	5.0	200	123
10	5.0	0.8	2.5	200	227
11	5.0	1.6	1.3	200	235
12	5.0	3.2	0.6	200	236
13	6.0	0.4	5.0	200	37
14	6.0	0.8	2.5	200	92
15	6.0	1.6	1.3	200	150
16	6.0	3.2	0.6	200	209
Vertailukoe E	0	0.4	5.0	600	205
"	F 0	0.8	2.5	600	218

Esimerkit 17...19

A. Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen valmistus

Fluoridilla käsiteltyjä piidioksidikantimia valmistettiin käyttämällä eri fluoridiaineita. Niinpä käyttämällä esimerkissä 5 selitettyä menetelmää ja laatua G-952 olevaa piidioksidia kuivasekoitettiin käyttämällä 5 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, 4,5 paino-% NH_4BF_4 :a tai 6,3 paino-% NH_4F :a. Aktivointi suoritettiin jälleen lämmittämällä käsitellyt kantimet 200 °C:ssa 24 tuntia.

B. Fluoridilla käsiteltyä piidioksidikanninta sisältävien kromoseenipolymerointikatalysaattoreiden valmistus

Valmistettiin olefiinien polymerointikatalysaattorinäytteitä liettämällä jokaista edellisen kohdan A. mukaan valmistettua fluoridilla

käsiteltyä kanninta 1,6 suuruisena määränä 100 ml:aan n-heksaania, jossa oli 20 mg kromoseenia. Täten valmistettiin katalysaattorilietettä, joissa oli 1,3 paino-% kromoseenia. Vertailukatalysaattorin G lietteitä, joita valmistettiin samalla tavalla kuin edellä on selitetty vertailukatalysaattorin E yhteydessä, käytettiin edustamaan fluoridilla käsittelemättömiä, korkeassa lämpötilassa aktivoituja katalysaattoreita.

C. Etyleenin lietepolymerointi

Sovellettiin esimerkissä 1C selitettyä polymerointimenetelmää käyttämällä edellisen kohdan B mukaan valmistettua kolmea fluoridilla käsiteltyä katalysaattorilietettä, joissa oli 1,6 g kiinteää katalysaattoria, ja käyttämällä vertailukatalysaattorin E lietettä, jossa oli 0,4 g piidioksidia. Etyleenipolymeraatin tuotokset, sulamisindeksin ja valuvuuden suhteet, jotka saavutettiin näillä katalysaattoreilla, on esitetty seuraavassa taulukossa 3. Nämä tiedot osoittavat, että kaikilla fluoridikäsittelyaineilla saavutettiin toisiinsa verrattavissa olevia polymerointikatalysaattoreita, jotka puolestaan ovat verrattavissa fluoridilla käsittelemättömään vertailukatalysaattoriin G.

Esimerkit 20...23

A. Fluoridilla käsitellyn piidioksidikantimen valmistus

G-952 laatua olevia piidioksidinäytteitä lietettiin vesiliuoksiin, joissa oli 5,0, 4,0, 3,0 ja 1,0 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, laskettu piidioksidin painosta, minkä jälkeen kuivattiin. Neljät kuivatut seokset aktivoitiin tämän jälkeen lämmittämällä niitä 24 tuntia vastaavasti 200 °C:ssa, 300 °C:ssa, 400 °C:ssa ja 600 °C:ssa. Vertailukatalysaattoria H, joka valmistettiin samalla tavalla kuin edellä selitettyä vertailukatalysaattoria E, käytettiin edustamaan fluoridilla käsittelemättömiä, korkeassa lämpötilassa aktivoituja polymerointikatalysaattoreita.

B. Fluoridilla käsiteltyjen piidioksidikanninta sisältävien kromoseeni-polymerointikatalysaattoreiden valmistus

Valmistettiin olefiinien polymerointikatalysaattoreita liettämällä jokaista edellisen kohdan A. mukaan valmistettua fluoridilla käsiteltyä kanninta 1,6 g 100 ml:aan suuruisiin määriin n-heksaania, joissa oli

20 mg kromoseenia. Täten saatiin katalysaattoreita, joissa oli 1,3 paino-% kromoseenia. Samalla tavoin valmistettiin liete vertailukatalysaattorista H.

C. Etyleenin lietepolymerointi

Edellisen kohdan B mukaan valmistetun katalysaattorin ja vertailukatalysaattorin E lietteitä arvosteltiin käyttämällä esimerkissä 1C selitettyä polymerointimenetelmää, jolloin polymerointiaika kuitenkin oli 30 minuuttia.

Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 4. Nämä arvot osoittavat, että polyetyleenit, joita valmistettiin käyttämällä alhaisessa lämpötilassa fluoridilla käsiteltyjä katalysaattoreita, joita esimerkit 20...22 kuvaavat, ovat fysikaalisilta ominaisuuksiltaan samanlaisia kuin ne etyleenit, joita valmistettiin käyttämällä aikaisemman tekniikan mukaisia kromoseenikatalysaattoreita, joita ei oltu käsitelty fluoriideilla. Suuri polymerointiaktiiviteetti voidaan saavuttaa keskenään sovittamalla fluoridiaineen konsentraation ja aktivointilämpötilan yhdistelmä. Taulukon lukuarvot osoittavat myös, että suorittamalla fluoridikäsittely korkeassa lämpötilassa (600 °C), ei saavuteta mitään etuja aktiiviteettiin nähden, verrattuna siihen korkeassa lämpötilassa suoritettuun aktivointiin, jonka yhteydessä ei käytetty fluoridikäsittelyä.

Taulukko 3

Fluoridikäsitellyyn käytettyjen yhdisteiden rakenteen vaikutus piidioksidin kannattaman kromoseeni-polymeroointikatalyysaattorin ominaisuuksiin

Esimerkki No	Fluoridikäsitte- aine Yhdiste	Fluoridikäsitte- minen Piidioksidin kantimen käsit- telyyn käytetty paino-%	Aktivointi- lämpötila °C	Käytetyn pii- dioksidin paino, g	Polyetylenei- tuotos, g, 30 min. poly- meroinnin jälkeen	Valmistetun polyety- leenin ominaisuudet Sulamis- indeksi ja valuvuu- den suhde
17	(NH ₄) ₂ SiF ₆	5.0	200	1.6	238	0.8 47
18	NH ₄ BF ₄	4.5	200	1.6	208	0.7 42
19	NH ₄ F	6.3	200	1.6	212	1.2 42 18
Vertailukoe G	O	0	600	0.4	229	1.0 45

a) laskettu siten, että saadaan F/≡ SiOH:n vakiosuhde 0.68

64943

Taulukko 4

(NH₄)₂SiF₆:n konsentraation lämpötilan vaikutus
etyleenin polymerointiin

Esimerkki no	Piidioksidi- kantimen käsitte- lyyn käytetty paino-% (NH ₄) ₂ SiF ₆	Aktivointi- lämpötila °C	Polyetyleenin- tuotos, g, 30 min. poly- meroinnin jälkeen	Valmistetun polyetyleenin ominaisuudet Sulamis- indeksi Tiheys Sulamis- indeksin vissa utetta- vissa olevien komponenttien määrä, % suhte	43	0.957	2.0
20	5.0	200	193	1.7	43	0.957	2.0
21	4.0	300	232	3.2	42	-	-
22	3.0	400	222	1.4	47	0.958	2.7
23	1.0	600	209	2.5	44	0.959	2.3
Vertailukoe H	0	600	195	3.6	38	0.963	1.5

64943

Esimerkit 24...25

Seuraavat esimerkit havainnollistavat, että fluoridikäsittelyaineen sekoittaminen märkänä vast. kuivana piidioksidikantimeen antaa tulokseksi polymerointikatalysaattoreita, joilla on sama aktiviteetti, ja saadaan tulokseksi etyleenin polymeraatteja, joilla on samat sulamis- ja valuvuusominaisuudet.

Eräässä valmistuksessa käytettiin vesilietettä, jossa oli 5 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, laskettu laatua G-952 olevan käsitellyn piidioksidin painosta. Sen jälkeen, kun oli kuivattu 90°C :ssa ja alipaineessa, aktivoitiin näyte 24 tuntia 200°C :ssa.

Liete, jossa oli 20 mg kromoseenia 100 ml:ssa n-heksaania, sekoitettiin 3,2 grammaan aktivoitua fluoridilla käsiteltyä piidioksidikanninta, kuten on selitetty edellisissä esimerkeissä, minkä jälkeen lietettä arvosteltiin etyleenin polymerointikatalysaattorina samalla tavoin kuin esimerkissä 1C on selitetty, paitsi että polymerointiaika oli 30 minuuttia. Saadun polyetyleenin sulamisindeksin ja valuvuuden suhde on esitetty seuraavassa taulukossa 5.

Vertailun vuoksi valmistettiin katalysaattori sekoittamalla kuivassa 5 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, laskettu laatua G-952 olevan piidioksidin painosta. Tässä valmistuksessa käytettiin 24 tunnin aktivointia 200°C :ssa.

Liete, jossa oli 20 mg kromoseenia 100 ml:ssa n-heksaania, sekoitettiin 1,6 grammaan aktivoitua fluoridilla käsiteltyä piidioksidikanninta, joka oli valmistettu kuivassa sekoittamalla, kuten edellä on selitetty. Tässäkin tapauksessa saatua katalysaattorilietettä arvosteltiin polymeroimalla etyleeniä samalla tavoin kuin on selitetty esimerkissä 1C paitsi, että polymerointiajan pituus oli 30 minuuttia. Saadun polyetyleenin sulamisindeksin ja valuvuuden suhde on esitetty taulukossa 5. Taulukon tiedot osoittavat, että katalysaattoreilla, jotka oli valmistettu märkä- vast. kuivasekoittamalla piidioksidia ja $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, oli samanlainen aktiviteetti.

Taulukko 5

Piidioksidin ja $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n märkä- ja kuivasekoittamisen vertailu

Esimerkki no	Piidioksidin kantimen käsitte- lyyn käytetty paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Piidioksidia g	Sekoitus- tapa	Aktivointi- lämpötila $^{\circ}\text{C}$	Polyetyleenin tuotos, g, 30 min. poly- meroinnin jälkeen	Valmistetun polyetyleenin ominaisuudet Sulamis- indeksi ja valuvuuden suhde
24	5	3.2	märkä	200	216	1.7 47
25	5	3.2	kuiva	200	236	1.2 50

Taulukko 6

Styleenin sekapolymerointi fluoridilla käsiteltyjä katalyysaattoreita käyttäen

Esimerkki no	Piidioksidi- kantimen käsit- telyyn käytetty paino-% (NH ₄) ₂ - SiF ₆	Aktivointi- lämpötila °C	Propyleeniä lisätty, g	Polymerointi- aika min	Tuotos g	Valmistetun polyetyleenin ominai- suudet Sulamis- indeksi	Sulamis- indeksi ja valu- vuuden suhde	Tiheys, cm ³ /g
26	4.0	200	0	60	159	2.5	41	0.964
27	4.0	200	39	60	94	4.4	38	0.951
Vertailu- koe I	0	600	0	30	168	4.2	41	0.963
Vertailu- koe J	0	600	38	60	112	11.2	37	0.955

64943

Esimerkit 26...27

Tämän keksinnön mukaisia fluoridilla käsiteltyjä katalysaattoreita arvosteltiin myös etyleeniä ja propyleeniä sekapolymeroitaessa.

Valmistettiin laatua G-952 olevan, fluoridilla käsitellyn piidioksidin kannattamaa kromoseenikatalysaattoria samalla tavoin kuin edellisissä esimerkeissä käsittelemällä kanninta 4 paino-prosentilla $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a ja aktivoimalla 200 °C:ssa. Etyleenin homopolymerointi ja etyleenin ja propyleenin sekapolymerointi suoritettiin tämän jälkeen soveltamalla esimerkissä 1C selitettyä menetelmää. Näiden kokeiden tuloksia verrattiin keskenään ja vertailukatalysaattoreilla I ja J saavutettuihin tuloksiin, joissa käytettiin kromoseenikatalysaattoreita, jotka olivat korkeassa lämpötilassa aktivoituneen piidioksidin kannattamat, mutta jota kanninta ei oltu käsitelty fluoridilla, jolloin nämä vertailukatalysaattorit valmistettiin samalla tavalla kuin edellä selitetty vertailukatalysaattorin E liete.

Seuraavassa taulukossa 6 esitetyt polymerointitiedot osoittavat, että sekapolymerointi samoin kuin polymerointi yksistään, käyttämällä alhaisessa lämpötilassa fluoridilla käsiteltyä katalysaattoria, antaa samantaisia tuloksia kuin siinä tapauksessa, että käytetään korkeassa lämpötilassa aktivoituneita katalysaattoreita, joita ei ole käsitelty fluoridilla.

Esimerkit 28...30

Etyleenin polymerointi koelaitoksen fluidaatiokerrosta käyttäen

Käytettiin fluidaatiokerrosreaktoria ja -menetelmää, jotka on selitetty US-patentissa 3 687 920, ja suoritettiin useita kokeita, jotka todistivat sen hyödyn, joka oli saavutettavissa käyttämällä kromoseenikatalysaattoria, joka oli fluoridilla käsitellyn piidioksidin kannattamaa, olefiinien polymeroimiseksi koelaitosmittakaavassa. Käyttöolosuhteet olivat seuraavat: reaktorin lämpötila 95 °C, etyleenin kokonaispaine reaktorissa oli n. 2,1 MPa, ja polymerointinopeutta, joka oli n. 16 kg polyetyleeniä tunnissa. Taulukossa 7 esitetyt tulokset osoittavat käytettyjä eri vaihtoehtoisia tekijöitä, ja antavat tulokseksi tuotokset, jotka saavutettiin etyleenistä polyetyleeniä valmistamalla, laskettu suurena kg polymeraattia/käytetty kromimäärä n. 10^{-3} , ja taulukossa on myös esitetty valmistetun polyetyleenin ominaisuudet.

Taulukon lukuarvot osoittavat, että fluidaatiokerros-olosuhteita sovellettaessa ja polymeroitaessa etyleenejä käyttämällä katalysaattoreita, jotka on valmistettu sellaisista piidioksidikantimista, joita on fluoridikäsitelty alhaisessa lämpötilassa (250°C) ja käyttämällä noin 5 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, piidioksidin painosta laskettuna, saatiin samanlaisia etyleenipolymeraatteja kuin käyttämällä entisen tekniikan mukaisia katalysaattoreita, joita ei ole käsitelty fluoridilla (vertailukatalysaattori K), joka on aktivoitava korkeassa lämpötilassa (800°C).

Taulukko 7

Fluidaatiokerrospolymerointi koelaitosmittaavassa

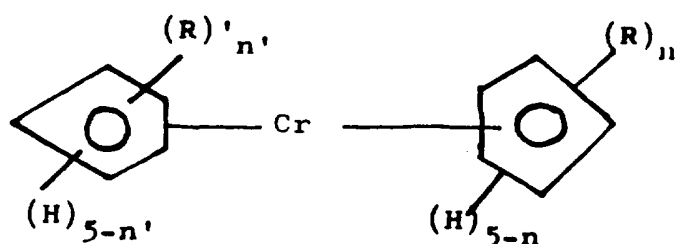
K.o. arvot

	Esimerkki no	
	Vertailuesimerkki K	28
Piidioksidikantimen aktivointi-lämpötila, °C	800	250
Paino-% (NH ₄) ₂ SiF ₆ piidioksidikantimen käsittelyssä	0	4.5
Paino-% kromoseenia piidioksidikantimessa	3.3	2.5
Kromin tuottavuus (kg/polyetyleenä/kg Cr x 10 ⁻³)	334	132
H ₂ /C ₂ H ₄ :n suhde	0.06	0.10
Sulamisindeksi	5.9	3.8
Sulamisindeksin ja valuvuuden suhde	47	47
Sykloheksaanilla uutettavissa olevat komponentit%	1.6	2.7
Tiheys g/cm ³	0.965	0.964
Polyetyleenin keskimääräinen hiukkaskoko, mm	0,406 mm	0,279 mm
		0.381 mm
		0.963
		0.381 mm
		0.381 mm

Patenttivaatimukset

1. Katalysaattoriseos alfaolefiinien polymerointia varten, joka katalysaattoriseos sisältää vähintään yhtä orgaanista kromiyhdistettä, joka on sijoitettu piidioksidikantoaineeseen, joka on fluoriidoitu käyttämällä vähemmän kuin 10 paino-% fluoriidoimisainetta, laskettu kantoaineen painosta, t u n n e t t u siitä, että fluoriointi on suoritettu aktivoimalla 100...400 °C:ssa, jolloin orgaaninen kromiyhdiste on kromiin sitoutunut syklopentadienyyli- tai rengaskondensoitunut syklopentadienyyliyhdiste, ja tätä yhdistettä on sijoitettu piidioksidikantoaineeseen 0,1...15 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena kromiyhdisteenä on kromoseeniyhdiste, jonka rakenne on



jossa kaavassa R ja R' kumpikin tarkoittavat hiilivetyradikaalia, jossa on 1...20 hiiliatomia, ja jokainen n ja n' on kokonaisluku 0...5.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n n e t t u siitä, että fluoriidoimisaineena on $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalysaattoriseos, t u n n e t t u siitä, että käytetään 1...9 paino-% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:a, laskettu piidioksidin painosta, lämpötila-alueella 200...400 °C.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n n e t t u siitä, että fluoriidoimisaineena on NH_4BF_4 .

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n n e t t u siitä, että fluoriidoimisaineena on NH_4F .

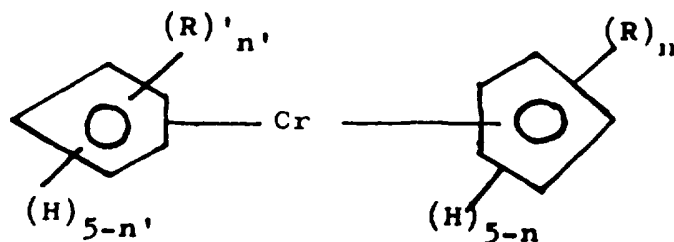
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalysaattoriseos, t u n - n e t t u siitä, että piidioksidikantoaineeseen sijoitetun kromoseeniyhdisteen määrä on 0,5...10 paino-%, laskettu katalysaattoriseoksen koko painosta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n - n e t t u siitä, että piidioksidikantoaine on fluoridoitu 200...300 °C:ssa.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattoriseos, t u n - n e t t u siitä, että fluoridoimisainemäärä, jota on käytetty piidioksidikantoaineen käsittelemiseksi on 0,5...< 10 paino-%, laskettu piidioksidin painosta.

10. Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi katalysaattorin avulla yksistään tai useamman muun alfa-olefiinin kanssa, jolloin katalysaattorina käytetään katalysaattoriseosta, joka sisältää vähintään yhtä orgaanista kromiyhdistettä, joka on sijoitettu piidioksidikantoaineeseen, joka on fluoridoitu käyttämällä vähemmän kuin 10 paino-% fluoridoimisainetta, laskettu kantoaineen painosta, t u n - n e t t u siitä, että kantoaineen fluoridointi on suoritettu aktiivomalla 100...400 °C:ssa, jolloin orgaaninen kromiyhdiste on kromiin sitoutunut syklopentadienyylitai rengaskondensoitunut syklopentadienyylilyhdiste, ja tätä yhdistettä on sijoitettu piidioksidikantoaineeseen 0,1...15 paino-%.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena kromiyhdisteenä on kromoseeniyhdiste, jonka rakenne on



jossa kaavassa R ja R' kumpikin tarkoittavat hiilivetyradikaalia, jossa on 1...20 hiiliatomia, ja jokainen n ja n' on kokonaisluku 0...5.

12. Metetelmä piidioksidikantoaineessa olevan alfa-olefiinin polymerointikatalysaattorin valmistamiseksi, jolloin piidioksidikantoainetta fluoridoidaan käyttämällä alle 10 paino-% kantoaineen painosta laskettuna fluoridoimisainetta, t u n n e t t u siitä, että fluoridointi suoritetaan aktivoimalla lämpötilassa, joka on alueella 100... 400 °C, ja käsitellään mainittua fluoridoitua piidioksidikantoainetta kromoseeniyhdisteellä siten, että kantoaineeseen saadaan sijoitetuksi 0,1...3 paino-% tätä yhdistettä.

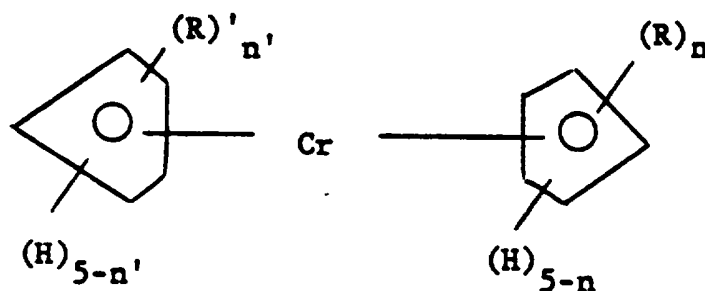
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen metetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidikantoaine fluoridoidaan 200...300 °C:ssa.

14. Metetelmä piidioksidikantoaineessa olevan alfa-olefiinin polymerointikatalysaattorin valmistamiseksi, jolloin piidioksidikantoaine fluoridoidaan käyttämällä alle 10 paino-% kantoaineen painosta laskettuna fluoridoimisainetta, t u n n e t t u siitä, että piidioksidikantoaine käsitellään kromoseeniyhdisteellä siten, että kantoaineeseen saadaan sijoitetuksi 0,1...3 paino-% kromia, ja fluoridoidaan näin valmistettu kantoaine aktivoimalla lämpötilassa 100...400 °C.

Patentkrav

1. Katalysatorblandning för polymerisering av alfaolefiner, vilken katalysatorblandning innehåller minst en organisk kromförening som är anbringad på en kiseldioxidbärare, som är fluoriderad under användning av mindre än 10 % fluorideringsmedel beräknat på bärarens vikt, k ä n n e t e c k n a d därav, att fluorideringen utförts genom aktivering vid 100...400 °C, varvid den organiska kromföreningen utgörs av en vid krom bunden cyklopentadienyl- eller en ringkondenserad cyklopentadienylförening och att 0,1...15 vikt% av denna förening är anbringad på bäraren.

2. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den organiska kromföreningen är en kromocen-förening med strukturformeln



där varje R och R' vardera betecknar en kolväteradikal med 1...20 kolatomer, och varje n och n' är ett helt tal 0...5.

3. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att fluorideringsmedlet är $(NH_4)_2SiF_6$.

4. Katalysatorblandning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att 1...9 vikt-% $(NH_4)_2SiF_6$ används, räknat på kisel-
dioxidens vikt, vid en temperatur om 200 °C...400 °C.

5. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att fluorideringsmedlet är NH_4BF_4 .

6. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att fluorideringsmedlet är NH_4F .

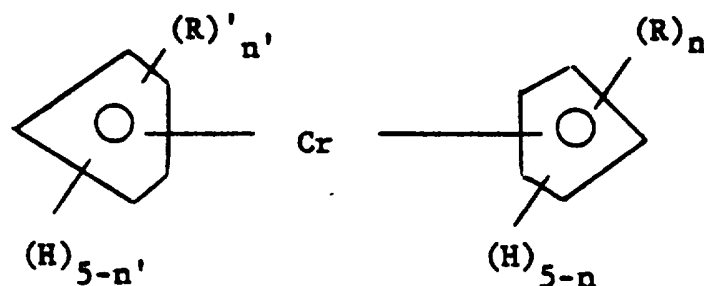
7. Katalysatorblandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att mängden av kromocenförening som anbringats på
kiseldioxidbäraren är 0,5...10 vikt-%, räknat på vikten av hela
katalysatorblandningen.

8. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att kiseldioxidbäraren fluoriderats vid 200 °C...
300 °C.

9. Katalysatorblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att mängden fluorideringsmedel som använts för att
fluoridera kiseldioxidbäraren är 0,5...< 10 vikt-%, räknat på kisel-
dioxidens vikt.

10. Förfarande för polymerisering av etylen med tillhjälp av en katalysator ensam eller tillsammans med flere andra alfaolefiner, varvid man som katalysator använder en katalysatorblandning för polymerisering av alfaolefiner, vilken katalysatorblandning innehåller minst en organisk kromförening som är anbringad på en kisel-dioxidbärare, som är fluoriderad under användning av mindre än 10 % fluorideringsmedel beräknat på bärarens vikt, k ä n n e t e c k n a t därav, att bärarens fluoridering utförts genom aktivering vid 100...400 °C, varvid den organiska kromföreningen utgörs av en vid krom bunden cyklopentadienyl- eller en ringkondenserad cyklopentadienylförening och att 0,1...15 vikt% av denna förening är anbringad på bäraren.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den organiska kromföreningen är en kromocenförening med strukturformeln



där R och R' vardera betecknar en kolväteradikal med 1...20 kol-atomer, och varje n och n' är ett helt tal 0...5.

12. Förfarande för framställning av en på en kiseldioxidbärare anbringad alfa-olefinpolymerisations-katalysator, varvid man fluoriderar nämnda kiseldioxidbärare med mindre än 10 vikt-%, räknat på vikten av bäraren, av ett fluorideringsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att fluorideringen utförs genom aktivering vid 100 °C...400 °C, och att man behandlar nämnda fluoriderade kiseldioxidbärare med tillräckliga mängder kromocenförening, för att anbringa 0,1...3 vikt-% av föreningen på bäraren.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att man fluoriderar kiseldioxidbäraren vid 200 °C...300 °C.

14. Förfarande för framställning av en på en kiseldioxidbärare anbringad alfa-olefinpolymerisations-katalysator, varvid man fluori-derar kiseldioxidbäraren genom användning av mindre än 10 % fluori-deringsmedel beräknat på bärarens vikt, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar kiseldioxidbäraren med en kromocenförening, för att anbringa 0,1...3 vikt-% krom på nämnda bärare, och fluori-derar den behandlade bäraren genom aktivering vid en temperatur om 100 °C...400 °C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 445 367 (C 08 f 1/66).