

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 904255 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 904255

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F210/06
C08F210/16
C08F 4/654

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.08.1990

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.08.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.03.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

29.08.1989 FR 8911523

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W OSU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bailly, Jean-Claude André, France, RANSKA, (FR)

2 •Bordere, Louis, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä elastomeeristen profeenikopolymeerien valmistamiseksi kaasufaasissa

Förfarande för framställning av elastomera profenkopolymerer i gasfas

Menetelmä elastomeeristen propeenikopolymeerien valmistamiseksi kaasufaasissa

Tämä keksintö koskee menetelmää kopolymeerien valmistamiseksi kaasufaasissa propeenista, eteenistä ja/tai 1-buteenista sekä valinnaisesti yhdestä tai useammasta alfa-olefiinistä, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia. Menetelmissä käytetään propeenin kopolymerointiin erittäin aktiivista ja stereospesifistä katalyyttisysteemiä.

On tunnettua, että Ziegler-Natta-tyypin katalyyttisysteemit koostuvat katalyytin, joka sisältää ainakin yhden siirtymämetalliyhdisteen, kuten titaaniyhdisteen, ja kokatalyytin, joka sisältää ainakin yhden orgaanisen metalliyhdisteen, kuten alumiiniyhdisteen, yhdistelmästä. Lisäksi on tunnettua, että näiden katalyyttien ominaisuuksiin voidaan suuresti vaikuttaa, kun siirtymämetalliyhdiste on saostettu kantaja-aineelle, joka koostuu kiinteästä epäorgaanisesta yhdisteestä, kuten magnesiumkloridista. Kantaja-aineella olevien katalyyttien valmistustekniikassa kantaja-aineen ominaisuuksilla ja katalyytin valmistusmenetelmällä, joka yleisesti käsittää siirtymämetalliyhdisteen kiinnittämisen mainitulle kantaja-aineelle, on erittäin suuri merkitys katalyytin ominaisuuksien kannalta.

FR-patentin 2 529 209 mukaisesti on olemassa tunnettu menetelmä propeenipolymerin tai -kopolymerin valmistamiseksi kaasufaasissa sellaisen katalyytin avulla, jonka kantajana toimivat pallomaiset partikkelit, jotka koostuvat magnesiumkloridista, joka sisältää orgaanista elektronidonoriyhdistettä, kuten eetteriä. Tämän katalyytin valmistus käsittää kantaja-aineen käsittelyn aromatisella karboksyylihapoesterillä ja sen jälkeen mainitun kantaja-aineen impregnoimisen titaanitetrakloridilla. Ennen sen käyttöä kaasufaasipolymerointi- tai kopolymerointireaktiossa voidaan katalyytille suorittaa esipolymeroin-

tivaihe, joka käsittää pienen määrän propeenin polymeroinnin kokatalyytin läsnäollessa, yleensä trialkyyli-alumiini, jota käytetään kompleksin muodossa ulkoisen elektronidonorin kanssa, joka on valittu aromaattisista karboksyylihappestereistä, kuten etyylibentsoaatin kanssa. Kuitenkin tässä menetelmässä on haittapuolensa, koska ajan kuluessa esipolymeeri menettää nopeasti osan katalyyttisestä aktiivisuudestaan ja tulee käyttökelvottomaksi muutamana päivän huoneenlämmössä varastoinnin jälkeen. Lisäksi, tämän esipolymeerin avulla valmistetuissa polymeereissä ja kopolymeereissä on voimakas haju, joka liittyy suurten määrien aromaattista karboksyylihappesteriä läsnäoloon. Lisäksi kaasufaasissa saaduissa polymeereissä ja kopolymeereissä on suhteellisen korkea titaatin jäännöspitoisuus, joka on yleisesti suurempi tai yhtäsuuri kuin 10 miljoonasosaa painosta (ppm).

Nyt on keksitty menetelmä propeenin kopolymeroimiseksi kaasufaasissa, joka menetelmä käsittää esipolymerointivaiheen, jossa käytetään katalyyttisysteemiä, jolla on samanaikaisesti erittäin korkea aktiivisuus ja erittäin korkea stereospesifisyys propeenin polymeroinnissa, ja jolla voidaan välttää edellä mainitut haitat. Erityisesti, tämän keksinnön mukaisesti saatua esipolymeeriä voidaan varastoida useita päiviä ja jopa useita kuukausia lämpötiloissa, jotka voivat vaihdella laajalla alueella, ilman että havaitaan huomattavaa heikkenemistä sen polymerointiaktiivisuudessa. Lisäksi, tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuissa kopolymeereissä ei enää ole voimakasta hajua.

Tämän keksinnön kohteena on sen vuoksi menetelmä sellaisten kopolymeerien valmistamiseksi kaasufaasissa, jotka sisältävät 20 - 80 paino-% propeenin ja 80 - 20 paino-% eteenin ja/tai 1-buteenin sekä valinnaisesti yhtä tai useampaa alfa-olefiiniä, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, joka menetelmä on tunnettu siitä, että

1) käytetään Ziegler-Natta-tyyppistä katalyyttiä, joka on saatu saattamalla magnesiumdikloridikantaja-aine kosketukseen sisäisen elektronidonoriyhdisteen D_2 kanssa, joka on valittu aromaattisista karboksyylihappestereistä, ja sen jälkeen titaanitetrakloridin kanssa, mainitun kantaja-aineen ollessa alun perin esiaktivoitu orgaanisella elektronidonoriyhdisteellä D_1 , joka on erilainen kuin D_2 ja vapaa labiilista vedystä, mainitun kantaja-aineen sisältäessä 80 - 99,5 mooli-% magnesiumkloridia ja 0,5 - 20 mooli-% D_1 :tä, ja sen ollessa sellaisten pallomaisten partikkelien muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija D_m on 5 - 200 μm ja partikkelikokojakautuma sellainen, että massakeskimääräisen halkaisijan D_m suhde lukukeskimääräiseen halkaisijaan D_n on pienempi kuin 2, ja

2) että menetelmä käsittää ensimmäisessä vaiheessa esipolymeroinnin, joka suoritetaan saattamalla propeenin valinnaisesti seoksena eteenin ja/tai 4 - 12 hiiliatomisen alfa-olefiinin kanssa kosketukseen sellaisen katalyyttisysteemin kanssa, joka koostuu mainitusta katalyytistä ja kokatalyytistä (A), joka on trialkyyli-alumiinia ja/tai alkyylialumiinihalogenidia, jota ei ole kompleksoitu ulkoisella elektronidonoriyhdisteellä, ja toisessa vaiheessa kaasufaasikopolymerointireaktion, joka suoritetaan saattamalla edellä valmistettu esipolymeeri kosketukseen sellaisen seoksen kanssa, joka koostuu propeenista, eteenistä ja/tai 1-buteenista sekä valinnaisesti alfa-olefiinistä, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, sellaisina osuuksina, että propeenin on 20 - 80 tilavuus-% kopolymeroitavista olefiineistä.

Tämän keksinnön mukaisesti tulee käytettävän katalyytin sisältää tiettyä kantaja-ainetta, joka perustuu magnesiumkloridiin, joka mahdollistaa sellaisen katalyytin valmistamisen, jossa on suhteellisen korkea titaanipitoisuus ja erittäin korkea aktiivisuus propeenin kopolymeroinnissa. Mainittiin, että tämä tietty kantaja-aine esi-

aktivoidaan orgaanisella elektronidonoriyhdisteellä D_1 , jota on mukana magnesiumkloridissa suhteellisen suuri määrä. Tämä orgaaninen elektronidonoriyhdiste D_1 on tunnettu sellaisenaan tai Lewisin emäksenä, jolla voi erityisesti olla suhteellisen alhainen kompleksointiteho magnesiumdikloridin suhteen. Yhdiste D_1 on edullista valita heikkojen kompleksointiaineiden, kuten eettereiden, tioeettereiden, amiinien, amidien, sulfonien, sulfoksidien tai fosfiinien joukosta. Sitä ei voida valita niiden aineiden joukosta, jotka kykenevät reagoimaan yhden tai useampien niistä tuotteista kanssa, joita käytetään kantaja-aineen tai katalyytin valmistukseen. Erityisesti yhdistettä D_1 ei voida valita niistä elektronidonoriyhdisteistä, jotka sisältävät labiilin vedyn, kuten vesi, alkoholit ja fenolit, tai aromaattisista karboksyylihappestereistä. Edullisesti orgaaninen elektronidonoriyhdiste D_1 on eetteri.

Esiaktivoidulle kantaja-aineelle on ominaista, että se sisältää suuren määrän orgaanista elektronidonoriyhdistettä D_1 . Esiaktivoidun kantaja-aineen koostumus sisältää 80 - 99,5 mooli-% magnesiumdikloridia ja 0,5 - 20 mooli-% yhdistettä D_1 . Kuitenkin, jotta saataisiin katalyytti, jolla on korkea aktiivisuus ja jossa on korkea titaanipitoisuus, sisältää se edullisesti 80 - 95 mooli-% magnesiumdikloridia ja 5 - 20 mooli-% yhdistettä D_1 , ja edullisemmin 80 - 90 mooli-% magnesiumdikloridia ja 10 - 20 mooli-% yhdistettä D_1 . On havaittu, että katalyyteillä on korkea aktiivisuus kun esiaktivoitu kantaja-aine on homogeenisen magnesiumdikloridia ja yhdistettä D_1 sisältävän koostumuksen muodossa, mikä tarkoittaa koostumusta, jossa yhdiste D_1 on jakautunut tasaisesti koko magnesiumdikloridipartikkeliin, erityisesti sen ytimeistä uloimpaan kuoreen asti. Tästä seuraa, että tällaisen esiaktivoidun kantaja-aineen aikaansaamiseksi on suositeltavaa valmistaa se menetelmillä, joissa käytetään saostusreaktioita, eikä vain saattamalla kosketukseen, kuten jauhattamalla suoritetuissa menetelmissä.

Edelleen, on havaittu, että esiaktivoidulla kantaja-aineella saadaan aikaan erittäin tehokkaita katalyyttejä, joiden titaanipitoisuus on korkea, ja jotka kykenevät kestämaan valtavia kasvurasituksia kopolymeroinnin aikana, silloin kun sillä on olennaiselta osin amorfinen rakenne, eli rakenne, jossa magnesiumdikloridin kiteiset muodot, jotka määritetään röntgendiffraktioanalyysillä, ovat täysin tai suureksi osaksi kadonneet.

Esiaktivoidulle katalyytille on lisäksi ominaista, että se koostuu pallomaisista partikkeleista, joiden massakeskimääräinen halkaisija on 5 - 100 μm , edullisesti 20 - 50 μm . Pallomainen partikkeli tarkoittaa pallon muotoista partikkelia, jossa pitkän akselin suhde lyhyeen akseliin on alle 1,5, edullisesti pienempi tai yhtäsuuri kuin 1,3. Näillä partikkeleilla on erittäin kapea partikkelikokajakautuma siten, että massakeskimääräisen halkaisijan D_m suhde lukukeskimääräiseen halkaisijaan D_n eli D_m/D_n on pienempi kuin 2. Erityisemmin, näiden partikkelien partikkelikokajakautuma voi olla äärimmäisen kapea siten, että suhde D_m/D_n on välillä 1,1 - 1,5; voidaan havaita sellaisten partikkelien näennäisen täydellinen puuttuminen, joiden halkaisija on suurempi kuin 1,5 x D_m tai pienempi kuin 0,6 x D_m ; partikkelikokajakautumaa voidaan arvioida myös sillä seikalla, että yli-90 paino-% saman erän partikkeleista on halkaisijaltaan alueella $D_m \pm 10\%$.

Esiaktivoitujen kantaja-ainepartikkeleiden ominaispinta-ala voi olla 20 - 100 m^2/g (BET), edullisesti 30 - 60 m^2/g (BET) ja näiden partikkelien suhteellinen tiheys voi olla alueella noin 1,2 - 2,1.

Tässä keksinnössä käytettävä esiaktivoitu kantaja-aine voi erityisesti olla valmistettu antamalla dialkyyylimagnesiumyhdisteen reagoida klooratun orgaanisen yhdisteen kanssa orgaanisen elektronidonoriyhdisteen D_1 läsnäollessa. Dialkyylimagnesiumyhdiste voi olla tuote, jonka kaava on $R_1\text{MgR}_2$, jossa R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyy-

liradikaaleja, jotka sisältävät 2 - 12 hiiliatomia. Eräs dialkyyylimagnesiumyhdisteen tärkeä ominaisuus on, että se liukenee sellaisenaan siihen hiilivetyväliaineeseen, jossa kantaja-aineen valmistus suoritetaan. Kloorattu orgaaninen yhdiste voi olla alkyylikloridi, jonka kaava on R_3Cl , jossa R_3 on sekundaarinen tai edullisesti, tertiäärinen alkyyli-
 5 radikaali, joka sisältää 3 - 12 hiiliatomia. Orgaaninen elektronidonoriyhdiste D_1 on edullisesti eetteri, jonka kaava on R_4OR_5 , jossa R_4 ja R_5 ovat samanlaisia tai erilaisia alkyyiliradikaaleja, jotka sisältävät 1 - 12 hiiliato-
 10 mia.

Lisäksi, esiaktivoidun kantaja-aineen valmistuksessa käytettäviä eri reagensseja voidaan käyttää seuraavin ehdoin:

15 - moolisuhde R_3Cl/R_1MgR_2 on välillä 1,5 - 2,5, edullisesti välillä 1,95 - 2,2,

- moolisuhde D_1/R_1MgR_2 on välillä 0,1 - 1,2, edullisesti välillä 0,3 - 0,8.

Reaktio $R_1MgR_2:n$ ja $R_3Cl:n$ välillä orgaanisen elektronidonoriyhdisteen D_1 läsnäollessa on saostusreaktio, joka tapahtuu sekoittaen nestemäisessä hiilivedyissä. Asiantuntija tietää, että tässä tapauksessa fysikaaliset tekijät, kuten väliaineen viskositeetti, sekoituskeino ja -nopeus ja reagenssien käyttöolosuhteet voivat kaiken muun ollessa
 20 samoin, näytellä tärkeää osaa saostuvien partikkeleiden muodossa, rakenteessa, koossa ja partikkelikokojakautumassa. Kuitenkin, jotta saataisiin aikaan tässä keksinnössä käytettävä esiaktivoitu kantaja-aine, jolle on ominaista erityisesti olennaiselta osin amorfinen rakenne, on suositeltavaa suorittaa saostusreaktio suhteellisen alhaisessa lämpötilassa, joka on alueella 10 - 80 °C, edullisesti 10 - 50 °C, ja erityisesti välillä 15 - 35 °C. Lisäksi suositellaan, että saostusreaktion tulisi tapahtua äärimmäisen hitaasti, ainakin 2 tunnin jakson aikana, edullisesti jak-
 30 son, joka on välillä 10 - 24 tuntia, aikana, siten mahdol-

listaen muodostuvan kiinteän tuotteen sopiva järjestyminen, erityisesti suuren määrän yhdistettä D₁ mukaantulo ja sen tasainen jakautuminen saostuvaan kiintoaineeseen.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin valmistus käsittää ainakin kaksi peräkkäistä vaihetta, jotka ovat:

a) esiaktivoidun kantaja-aineen käsittely ainakin yhdellä sisäisellä elektronidonoriyhdisteellä, joka on valittu aromaattisista karboksyylihapoestereistä, ja sitten

b) näin saadun kantaja-aineen impregnointi titaanitetrafluoridilla moolimäärän, joka on ylimäärä suhteessa magnesiumdikloridiin, ja sen jälkeen ylimääräisen impregnoitumattoman titaanitetrafluoridin poisto ainakin yhdellä pesulla nestemäisellä hiilivedyllä.

Erityisemmin, vaiheessa (a) aromaattinen karboksyylihapoesteri on edullista valita etyylibentsoaatista, metyyliiparatoluaatista ja dibutyyli- tai di-isobutyyli- laatuista. Käsittely aromaattisella karboksyylihapoesterillä suoritetaan sellaisissa olosuhteissa, että kantaja- aineen rakenne ja morfologia eivät sanottavasti muutu. Se voidaan suorittaa erityisesti saattamalla kantaja-aine kosketukseen aromaattisen karboksyylihapoesterin kanssa määränä välillä 0,1 - 1 moolia, edullisesti 0,2 - 0,8 moolia yhtä magnesiumdikloridimoolia kohti. Yleensä on suositeltavaa suorittaa tämä kosketukseen saattaminen lämpötilassa 10 - 60 °C, edullisesti 20 - 50°C, jotta kantaja- aineen morfologia ei sanottavasti muuttuisi. On edullista suorittaa tämä kosketukseen saattaminen sekoittaen nestemäisessä hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa. Käytännössä, tämä kosketukseen saattaminen voidaan suorittaa useilla mahdollisilla tavoilla, erityisesti lisäämällä aromaattista karboksyylihapoesteriä kantaja-aineen suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä, jota pidetään sekoitettuna. Näin käsitelty kantaja-aine voidaan pestä yhden kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä, kuten n-heksaanilla, ennen etenemistä seuraavaan vaiheeseen.

Vaiheessa (b) aromaattisella karboksyylihappoesterillä käsitelty kantaja-aine impregnoidaan titaanitetrakloridilla, jota voidaan käyttää puhtaana tai liuoksena nestemäisessä hiilivedyissä, kuten n-heksaanissa. Tämä impregnointi voidaan suorittaa saattamalla kantaja-aine kosketukseen titaanitetrakloridin kanssa määränä, joka on välillä 2 - 20 moolia, edullisesti 5 - 15 moolia yhtä magnesiumdikloridimoolia kohti. Lisäksi suositetaan, että tämä impregnointi tapahtuisi lämpötilassa, joka on alueella 20 - 120 °C, ja edullisesti välillä 70 - 100 °C, jotta kantaja-aine säilyttäisi suhteellisen amorfisen rakenteen, joka mahdollistaa sen kestää korkeita kasvurasituksia myöhemmin esipolymerointi- ja kopolymerointivaiheiden aikana kaasufaasissa. Vielä on edullista suorittaa tämä impregnointi sekoittaen nestemäisessä hiilivedyissä, kuten n-heksaanissa. Käytännössä impregnointi voidaan suorittaa useilla tavoilla, erityisesti lisäämällä titaanitetrakloridia sekoitettuun kantaja-aineen suspensioon nestemäisessä hiilivedyissä. Tällä tavoin impregnoitu kantaja-aine on edullista pestä keraan tai useammin käyttäen nestemäistä hiilivetyä, kuten n-heksaania, jotta ylimääräinen impregnoitumaton titaanitetrakloridi poistuisi kantaja-aineesta.

Edullinen menetelmä katalyytin valmistamiseksi voi koostua neljästä peräkkäisestä vaiheesta, jotka ovat:

m) esiaktivoidun kantaja-aineen käsittely ainakin yhdellä elektronidonoriyhdisteellä D_2 , joka sisältää labiilia vetyä,

n) edellä saadun kantaja-aineen käsittely ainakin yhdellä sisäisellä elektronidonoriyhdisteellä D_3 , joka on aromaattinen karboksyylihappoesteri,

- p) tällä tavoin käsitellyn kantaja-aineen impregnointi titaanitetrakloridilla moolimääränä, joka on ylimäärä suhteessa magnesiumdikloridiin, ja sitten ylimääräisen impregnoitumattoman titaanitetrakloridin poistaminen ainakin yhdellä pesulla nestemäisellä hiilivedyllä, ja

q) aktivointikäsitteilyn suorittaminen titaanitetra-
kloridilla tällä tavoin käsitellylle kantaja-aineelle, ja
sen jälkeen tällä tavoin käsitellyn kantaja-aineen pesu
nestemäisellä hiilivedyllä.

5 Erityisemmin, vaiheessa (m) suoritetaan esiaktivoi-
dun kantaja-aineen käsittely labiilia vetyä sisältävällä
elektronidonoriyhdisteellä D_2 , jotta saataisiin kantaja-ai-
ne, joka kykenee seuraavaksi sitomaan suuren määrän ti-
taanitetra-
10 taanitetra-
kloridia. Todellisuudessa tässä käsittelyssä
suoritetaan esiaktivoitua kantaja-aineessa vaihto orgaa-
nisen elektronidonoriyhdisteen D_1 ja labiilia vetyä sisäl-
tävän elektronidonoriyhdisteen D_2 kesken sellaisissa olois-
sa, että tämä vaihto tapahtuisi käytännöllisesti katsoen
täydellisesti kantaja-aineen rakenteen kuitenkaan sanotta-
15 vasti muuttumatta. Erityisesti, yhdisteellä D_2 voi olla
korkeampi kompleksointiteho suhteessa magnesiumdikloridiin
kuin yhdisteellä D_1 .

Elektronidonoriyhdiste, joka sisältää labiilia ve-
tyä, D_2 on edullisesti vesi, alkoholi tai fenoli. Edulli-
20 sesti käytetään alkoholia, joka sisältää 1 - 12 hiiliato-
mia. Erityisemmin, yhdiste D_2 voi olla etanoli, propanoli,
n-butanoli, n-pentanoli tai n-heksanoli.

Tämä käsittely on edullista suorittaa ilman, että
on mahdollista havaita merkittävää kantaja-aineen kiteyty-
25 mistä tai partikkeleiden hajoamista. Erityisesti se voi-
daan suorittaa saattamalla kantaja-aine kosketukseen yh-
disteen D_2 kanssa, jota käytetään määränä, joka on välillä
0,2 - 1,2, edullisesti 0,5 - 1,0 moolia yhtä magnesiumdi-
kloridimoolia kohti. Lisäksi on erityisen suositeltavaa,
30 että kosketukseen saattaminen suoritetaan lämpötilassa 0 -
50 °C, edullisesti 10 - 35° C, jotta vaihto tapahtuisi il-
man alkuperäisen esiaktivoitua katalyytin merkittävää
muuttumista. Lisäksi on edullista suorittaa tämä kosketuk-
seen saattaminen sekoittaen nestemäisessä hiilivedyssä,
35 kuten n-heksaanissa. Käytännössä tämä kosketukseen saat-

taminen voidaan suorittaa useilla mahdollisilla tavoilla, esimerkiksi lisäämällä yhdiste D_2 sekoitettuun esiakti-voidun katalyytin suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä. Yleensä havaitaan, että kaikki tässä käsiteltyssä käytetty yhdiste D_2 kiinnittyy kantaja-aineeseen, ja merkittävää muutosta kantaja-aineen amorfisessa rakenteessa ja morfologiassa ei tapahdu. Tällä tavoin yhdisteellä D_2 käsitelty kantaja-aine voidaan pestä kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä, kuten n-heksaanilla, ennen etenemistä seuraavaan vaiheeseen.

Vaihe (n) on identtinen edellä kuvatun vaiheen (a) kanssa, paitsi että esiaktivoidun kantaja-aineen sijasta käytetään vaiheessa (m) käsiteltyä kantaja-ainetta.

Vaihe (p) on myös identtinen edellä kuvatun vaiheen (b) kanssa, paitsi että vaiheessa (a) valmistetun kantaja-aineen sijasta käytetään vaiheessa (n) valmistettua kantaja-ainetta.

Vaiheessa (q) suoritetaan vaiheessa (p) valmistetulle kantaja-aineelle aktivointikäsittely titaanitetrakloridilla. Tämä käsittely voi käsittää titaanilla impregnoidun kiintoaineen saattamiseen kosketukseen titaanitetrakloridin kanssa, jota käytetään puhtaana tai liuoksena nestemäisessä hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa. Käytettävä titaanitetrakloridin määrä on 2 - 20 moolia, edullisesti 5 - 15 moolia yhtä magnesiumdikloridimoolia kohti. Lisäksi suositellaan suorittaa kosketukseen saattaminen lämpötilassa, joka on alueella 20 - 120 °C, ja edullisesti 70 - 120 °C. On edullista suorittaa tämä aktivointivaihe sekoittaen nestemäisessä hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa. Käytännössä tämä kosketukseen saattaminen voidaan suorittaa useilla tavoilla, erityisesti lisäämällä titaanitetrakloridia titaanilla impregnoidun kiintoaineen suspensioon nestemäisessä hiilivedyssä ja pitämällä tällä tavoin saatu seos sekoitettuna ajan, joka vaihtelee 0,5:stä 10 tuntiin, edullisesti 1 - 4 tuntia. Tällä tavoin käsitelty kiintoai-

ne on edullista pestä kerran tai useammin nestemäisellä hiilivedyllä, kuten n-heksaanilla. Tämä aktivointikäsitte-
ly voi koostua yhdestä tai useammasta tämän tyyppisestä
kosketukseen saattamisoperaatiosta. Tällä tavoin käsitelty
5 kantaja-aine voi sisältää 4 - 10 mooli-% titaania yhtä
magnesiummoolia kohti.

Tämä nelivaiheinen katalyytin valmistusmenetelmä
antaa katalyytin, jolla on erittäin korkea aktiivisuus
propeenin kopolymeroinnissa. Lisäksi kummalla tahansa
10 näistä menetelmistä saadulla katalyytillä on morfologia,
koko ja partikkelikokojakautuma, joka on huomattavan sa-
manlainen kuin käytetyllä esiaktivoidulla kantaja-aineel-
la.

Tällä tavoin valmistettua katalyyttiä käytetään
15 kokatalyytin (A) kanssa kompleksoitumattomassa muodossa
tuottamaan katalyyttisysteemi, jota käytetään tämän ke-
sinnön mukaisen menetelmän esipolymerointivaiheessa. Itse
asiassa on havaittu, että tätä katalyyttiä voidaan käyttää
ilman ulkoista elektronidonoriyhdistettä, ja että siitä
20 huolimatta ja erittäin yllättävästi aikaan saadaan kata-
lyyttisysteemi, joka on erittäin aktiivinen ja stereospe-
sifinen propeenin polymeroinnissa. Näin ollen, esipolyme-
roinnin aikana propeenin, valinnaisesti seoksena eteenin
ja/tai 4 - 12 hiiliatomisen alfa-olefiinin kanssa, saate-
25 taan kosketukseen pelkästään katalyytin ja kokatalyytin
(A) kanssa. Erityisemmin on kokatalyyttiä (A) käytettävä
muodossa, jota ei ole kompleksoitu elektronidonoriyhdis-
teellä.

Kokatalyytti (A) on trialkyyli-alumiini, alkyyl-
30 alumiinihalogenidi tai näiden kahden seos. Trialkyylialu-
miini voi koostua yhdestä tai useammasta yhdisteestä, joi-
den yleinen kaava on AlR_3 , jossa R on alkyyliradikaali,
jossa on 1 - 8 hiiliatomia. Se on edullisesti trietyyli-
alumiini, tri-isobutyyli-alumiini, tri-n-heksyyli-alumiini
tai tri-n-oktyyli-alumiini. Alkyylialumiinihalogenidi vas-
35

taa edullisesti yleiskaavaa AlX_nR_{3-n} , jossa X on kloori- tai bromiatomi, R on alkyyliradikaali, joka sisältää 1 - 8 hiiliatomia, ja n on kokonais- tai murtoluku, joka on suurempi tai yhtäsuuri kuin 0,5 ja pienempi kuin 3, edullisesti suurempi tai yhtäsuuri kuin 1 ja pienempi tai yhtäsuuri kuin 2. Alkyyli-alumiinihalogenidi voi koostua yhdestä tai useammasta orgaanisesta alumiiniyhdisteestä, joiden yleiskaava on edellämainittu. Se on edullisesti dietyyli-alumiinimonokloridi, etyyli-alumiiniseskvikloridi tai di-isobutyli-alumiinimonokloridi.

Esipolymerointivaiheen aikana käytettävät kokatalyytin (A) suhteelliset moolimäärät titaatin suhteen voivat olla sellaiset, että Al/Ti-moolisuhde voi olla välillä 1 - 10 ja edullisesti välillä 2 - 5. Itse asiassa on havaittu, että kun Al/Ti-suhde on tätä pienempi tai suurempi, menettää katalyyttisysteemi stereospesifisyytensä, ja esipolymeeri saatetaan saada luonteeltaan liimamaisena, jossa on erityisesti liikaa polymeerejä tai kopolymeerejä, jotka ovat liukoisia kiehuvaan n-heptaaniin, yleensä pitoisuus on suurempi kuin 10 paino-%. Edelleen, kun tämä suhde on liian pieni, alenee katalyyttisysteemin aktiivisuus.

Käytännössä esipolymeeri valmistetaan polymeroimalla propeenä sellaisenaan tai seoksena eteenin ja/tai 4 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin, kuten 1-buteenin, 1-hekseenin, 4-metyyli-1-penteenin, 1-okteenin tai 1-dodekeenin kanssa. Jotta kuitenkin saataisiin esipolymeeriä, joka on suhteellisen tarttumaton ja helposti käytettävää seuraavassa kaasufaasipolymerointivaiheessa, sisältää esipolymeroitava alfa-olefiiniseos edullisesti vähintään 80 mooli-%, ja edullisemmin 90 mooli-%, propeenä.

Esipolymerointivaihe voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa peräkkäisessä vaiheessa, ja se voidaan pysäyttää, kun esipolymeeri sisältää 0,1 - 500 g, edullisesti enemmän kuin 10 g ja vähemmän kuin 400 g, ja erityisemmin

100 - 300 g, esipolymeeriä yhtä millimoolia titaania kohti. Tämän vaiheen aikana esipolymeeri voidaan valmistaa useiden erilaisten menetelmien mukaan. Esimerkiksi se voidaan valmistaa suspensiossa nestemäisessä propeenissa, 5 lämpötilassa, joka on alueella 0 °C - 80 °C, edullisesti 10 °C - 30 °C. Se voidaan myös valmistaa suspensiossa nestemäisessä tyydytetyssä hiilivedyssä, kuten n-heksaanissa tai n-heptaanissa, lämpötilassa, joka on alueella 20 °C - 80 °C, edullisesti alueella 30 °C - 65 °C. Edelleen, esipolymeeri voidaan valmistaa kaasufaasissa reaktorissa, joka 10 sisältää mekaanisesti sekoitetun tai leijutetun pedin, lämpötilassa, joka on alueella 10 °C - 60 °C, edullisesti alueella 25 °C - 40 °C, ja kokonaispaineessa, joka on alueella 0,1 - 5 MPa. Mikä tahansa esipolymeerin valmistusmenetelmä onkin, saattaa olla toivottavaa esipolymeerin 15 määrän ja laadun säätämiseksi suorittaa esipolymerointi sellaisissa oloissa, että esipolymeroinnin nopeus on pienempi tai yhtäsuuri kuin 150 g olefiiniä tuntia ja titaanimillimoolia kohti. Sitä voidaan säätää käyttämällä 20 esipolymerointilämpötilaa tai katalyytin ja kokatalyytin (A) suhteellisia määriä.

Tämän keksinnön mukaisesti suoritettun esipolymerointivaiheen päätarkoitus on säilyttää katalyytin pallomainen muoto tarkasti muuttamatta partikkelikokojakautumaa ja valmistaa esipolymeeri, jolla on edulliset ja paremmat ominaisuudet myöhemmässä kaasufaasipolymeroinnissa. Esipolymeerin edulliset ja paremmat ominaisuudet liittyvät erityisesti erinomaiseen mekaaniseen lujuuteen ja partikkelien huomattavaan hankautumisen ja murskautumisen kestoon niiden joutuessa alttiiksi valtaville kasvurasituksille myöhemmän kaasufaasikopolymerointivaiheen aikana. 30

Edelleen, esipolymerointivaihe johtaa siihen hämmästyttävään tosiasiaan, että on mahdollista valmistaa propeeniesipolymeeriä tarttumattomien partikkeleiden muodossa ilman ulkoista elektronidonoriyhdistettä. Tällä esi- 35

polymeerillä on erittäin hyvät kuivavirtausominaisuudet, ja näin ollen voidaan helposti käsitellä myöhemmässä kaasufaasikopolymerointivaiheessa. Lisäksi, kun esipolymeeri valmistetaan nestesuspensiossa, havaitaan, että nesteeseen liukenevan esipolymeerin osuus on erittäin pieni.

Tämä tarjoaa valtavan edun tekemällä mahdolliseksi välttää esipolymeerin uutto- ja pesuoperaatiot, ja siten tehden mahdolliseksi käyttää esipolymeeriä suspensiossa suoraan menetelmän seuraavassa vaiheessa.

Toinen tämän keksinnön yllättävä näkökulma koostuu siitä, että esipolymeerillä on korkea aktiivisuus propeenin kopolymeroinnissa ja että se kykenee polymeroimaan propeenia ja eteeniä samanlaisilla nopeuksilla. Edelleen, tämän keksinnön mukaan ennen käyttöä menetelmän seuraavassa vaiheessa voidaan esipolymeeriä varastoida useita viikkoja ja jopa useita kuukausia lämpötilassa, joka voi olla esimerkiksi alueella $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ilman että on mahdollista havaita merkittävää heikkenemistä sen katalyytissä aktiivisuudessa. Menetelmän toinen vaihe käsittää kaasufaasikopolymerointireaktion suorittamisen saattamalla aikaisemmin valmistettu esipolymeeri kosketukseen sellaisen seoksen kanssa, joka sisältää propeenia, eteeniä ja/tai 1-buteenia ja valinnaisesti alfa-olefiiniä, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, ja joka voi olla 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 1-dekeeni- tai 1-dodekeeni. Seoksessa mukana olevat olefiinit, jotka on tarkoitettu kopolymeroida, ovat sellaisina osuuksina, että propeenia on 20 tilavuus-%, edullisesti 25 - 70 tilavuus-%, ja edullisimmin 30 - 60 tilavuus-% näistä olefiineistä. Kopolymeroitava seos voi lisäksi sisältää inerttiä kaasua, kuten typpeä, etaania, propaania, butaania, pentaania tai isopentaania, sekä ketjunpituutta rajoittavaa ainetta, kuten vetyä.

Itse kopolymerointireaktio voidaan suorittaa kaasufaasissa reaktorissa, joka sisältää mekaanisesti sekoite-

tun pedin. Se voidaan edullisesti suorittaa reaktorissa, joka sisältää leijutetun pedin, jossa muodostuvat kopolymeripartikkelit pidetään fluidisoidussa muodossa ylöspäin virtaavan kaasuvirran avulla, joka liikkuu nopeudella 2 - 10 kertaa, edullisesti 5 - 8 kertaa minimifluidisointinopeus, mikä tarkoittaa yleisesti väliä noin 15 - 80 cm/s, edullisesti väliä 30 - 60 cm/s. Kaasuvirta poistuu leijupetireaktorista ja virtaa läpi jäähdytysjärjestelmästä, joka on tarkoitettu poistamaan kopolymerointireaktion aikana syntyvä lämpö, ennen kuin se kierrätetään leijupetireaktoriin kompressorin avulla. Keskimääräinen paine reaktorissa voi olla lähellä ilmakehän painetta, mutta se on edullisesti korkeampi kopolymeroitumisnopeuden lisäämiseksi. Se voi olla välillä 0,1 - 5 MPa, edullisesti välillä 0,2 - 3 MPa. Kopolymerointilämpötila on alempi kuin tuotettavan kopolymerin pehmenemispiste ja se on yleensä välillä 0 °C - 60 °C, ja edullisesti välillä 10 °C - 50 °C. Kaasufaasikopolymeroinnin olosuhteet ovat edullisesti sellaiset, että kopolymerointinopeus ei tule liian suureksi, jotta estetään tarttumisilmiö kopolymerointireaktorissa, ilmiö, joka saattaa johtaa kopolymeriagglomeraattien muodostumiseen. Tätä nopeutta voidaan säätää käyttämällä kopolymerointilämpötilaa tai käytettävän esipolymerin määrää.

Käytännössä kaasufaasikopolymerointireaktio suoritetaan syöttämällä esipolymeri kopolymerointireaktoriin, esipolymerin ollessa kuivan jauheen muodossa tai suspensiona inertissä nestemäisessä hiilivedyissä tai nestemäisessä propeenissa. Esipolymerin syöttö voidaan suorittaa jatkuvatoimisesti tai väliajoin.

Esipolymeriä voidaan edullisesti käyttää kopolymeroinnin aikana ilman ulkoista elektronidonoriyhdistettä. Se voidaan aktivoida kokatalyytin (B) avulla, joka on samanlainen tai erilainen kuin kokatalyytti (A). Tämä kokatalyytti (B) on orgaaninen alumiiniyhdiste, ja se voi olla

trialkyyliälylumiini, alkyylialumiinihalogenidi, tai näiden seos. Se voi olla erityisesti trietyylialumiini, tri-n-propyyliälylumiini tai tri-isobutyylialumiini. Se voidaan syöttää kopolymerointireaktoriin millä tahansa tunnetulla menetelmällä, erityisesti puhtaana tai laimennettuna yhdellä tai useammalla nestemäisellä tai kaasumaisella alfa-olefiinillä tai tyydytetyssä alifaattisessa hiilivedyssä. Kokatalyytti (B) voidaan syöttää kopolymerointireaktoriin nestemäisessä tilassa tai esikonvertoituna kaasumaiseen tilaan. Esipolymeerin aktivointi käyttäen kokatalyyttiä (B) voidaan suorittaa ennen esipolymeerin syöttöä kopolymerointireaktoriin ja erityisesti putkijohdossa, jonka kautta esipolymeeri syötetään reaktoriin.

Reaktoriin syötettävän kokatalyytin (B) määrä on sellainen, että kokatalyytin (B) määrän moolisuhde titaanin määrään reaktorissa on välillä 0,5 - 100, edullisesti välillä 1 - 20.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän luonteen mukaisesti tuotetaan kopolymeerejä, jotka sisältävät toisaalta 20 - 80 paino-%, edullisesti 25 - 60 paino-% propeenä ja toisaalta 80 - 20 paino-% eteeniä ja/tai 1-buteeniä ja valinnaisesti yhtä tai useampaa alfa-olefiiniä, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, edullisesti 75 - 40 paino-% eteeniä ja valinnaisesti yhtä tai useampaa alfa-olefiiniä, joka sisältää 4 - 12 hiiliatomia. Nämä kopolymeerit valmistetaan äärimmäisen korkealla katalyytin aktiivisuudella, koska niissä on erittäin alhaiset jäännöstitaanimäärät, yleisesti alle 10 ppm. Niillä on alhainen kiteisyys, mitattuna röntgendiffraktiolla; ja erityisesti polyeteenityypin kiteisyys, joka on alle 10 % ja polypropeenityypin kiteisyys, joka on alle 1 %. Näiden kopolymeerien viskosimetrinen molekyylimassa on alueella 100 000 - 1 500 000 ja molekyylipainojakautuma mitattuna käyttäen painokeskimääräisen molekyylipainon MW suhdetta lukukeskimääräiseen molekyylipainoon Mn, välillä 2 - 15, ja erityisesti välillä 4 - 8.

Edelleen, on edullisesti havaittu tämän keksinnön luonteen mukaisesti, että kunkin kopolymeeripartikkelin kehittyminen kaasufaasikopolymerointireaktion aikana on täydellisen tasaista, sillä tuloksella, että saadaan suoraan sellaisia kopolymeerijauheita, jotka koostuvat pal-
 5 lomaisista tarttumattomista partikkeleista, joilla on hyvät virtausominaisuudet ja joiden massakeskimääräinen halkaisija D_m on alueella 250 - 1 000 μm . Lisäksi saatavalla kopolymeerijauheella on korkea tilavuuspaino, erityisesti
 10 välillä 0,3 - 0,5 g³/cm.

Menetelmät partikkelien massakeskimääräisen (D_m) ja lukukeskimääräisen (D_n) halkaisijan määrittämiseksi

Tämän keksinnön mukaisesti kantaja-aineen tai katalyytin partikkelien massakeskimääräinen (D_m) ja lukukeskimääräinen (D_n) halkaisija määritetään lähtemällä mikroskoopitarkasteluista, käyttäen Optomax-kuva-analysaattoria (Micro-Measurements Ltd, Iso-Britannia). Mittauksen periaate käsittää partikkelijoukon kokeellisesta tarkastelusta optisella mikroskoopilla saatavan taajuustaulukon, jossa
 15 annetaan kuhunkin halkaisijaluokkaan (i) kuuluvien partikkelien lukumäärä (n_i), ja kullekin luokalle on ominainen keskimääräinen halkaisija (d_i), joka on mainitun luokan rajojen sisällä. Hyväksytyn ranskalaisen standardin NF X 11 - 630, kesäkuu 1981 mukaan, saadaan D_m ja D_n seuraavista kaavoista:
 20
 25

$$\begin{array}{l} \text{massakeskimääräinen} \\ \text{halkaisija:} \end{array} \quad D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\begin{array}{l} \text{lukukeskimääräinen} \\ \text{halkaisija} \end{array} \quad D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Suhde D_m/D_n luonnehtii partikkelikokojakautumaa; sitä kutsutaan toisinaan "partikkelikokojakautuman leveydeksi". Mittaus käyttäen Optomax-kuva-analysaattoria suoritetaan käänteisen mikroskoopin avulla, mikä tekee mah-
 30
 35

dolliseksi tutkia kantaja-aineen tai katalyytin partikkelien suspensiota suurennoksilla väliltä 16 - 200 kertaa. Televisiokamera poimii käänteisen mikroskoopin antamat kuvat ja siirtää ne tietokoneelle, joka analysoi vastaanottamansa kuvat viiva viivalta ja piste pisteeltä kullakin viivalla, määrittelee partikkelien mitat tai halkaisijan ja luokittelee ne.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit kuvaavat tätä keksintöä.

10 Esimerkki 1

Esiaktivoidun kantaja-aineen valmistus

10,2 litraa seosta, joka sisälsi 10 moolia dibutyylimagnesiumia n-heksaanissa, 6,45 litraa n-heksaania ja lopuksi 1 litra di-isoamyylietteriä, syötettiin ensimmäisessä vaiheessa peräkkäin työssä ympäristön lämpötilassa (25°C) 30 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka oli varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka pyöri nopeudella 600 rpm, sekä vaipalla. Toisessa vaiheessa, jossa sekoitusnopeus pidettiin 600 rpm:ssa ja reaktorin lämpötila 25°C:ssa, lisättiin 2,4 l tert-butyylidikloridia vakionopeudella 12 tunnin aikana siten saatuun liuokseen. Tämän ajan kuluttua reaktioseos pidettiin 25 °C:ssa 3 tunnin ajan. Saatu saostuma pestiin 15 litralla n-heksaania. Saostuman pesu toistettiin 6 kertaa. Saatu kiinteä tuote muodosti esiaktivoidun kantaja-aineen (A), joka perustui magnesiumdikloridiin, joka sisälsi 12 mooli-% di-isoamyylietteriä suhteessa magnesiumkloridiin. Tutkittaessa mikroskooppisesti havaittiin, että esiaktivoitu kantaja-aine (A) oli pallomaisten partikkelien muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija oli 21 μm ja partikkelikokojakautuma äärimmäisen kapea siten, että partikkelien D_m/D_n -suhde oli 1,4.

Esiaktivoidun kantaja-aineen (A) ominaispinta-ala oli noin 45 m^2/g (BET). Magnesiumdikloridin rakenne esiaktivoidussa kantaja-aineessa oli täydellisen amorfinen.

Esimerkki 2Katalyytin valmistus

Suspensiota edellä esimerkissä 1 valmistetusta esi-
aktivoidusta kantaja-aineesta (A), sisältäen 4 moolia mag-
5 nesiumdikloridia 6 litrassa n-heksaania, syötettiin typpi-
kaasussa 30 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka
oli varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka pyöri nopeu-
della 350 rpm. Tähän suspensioon, jota sekoitettiin ympä-
ristön lämpötilassa (25 °C), lisättiin 18 litraa n-heksaa-
10 nia ja hitaasti 30 minuutin aikana 0,365 litraa n-butano-
lia. Näin saatu aktivoidun kantaja-aineen suspensio pidet-
tiin sitten sekoitettuna 1 tunnin ajan 25 °C:ssa. Tämän
ajan kuluttua sekoitus lopetettiin, aktivoidun kantaja-ai-
neen annettiin laskeutua, emäliusfaasi poistettiin ja
15 aktivoitu kantaja-aine suspendoitiin uudelleen 6 litraan
n-heksaania.

Toisessa vaiheessa jälkimmäiseen aktivoidun kan-
taja-aineen suspensioon, jota sekoitettiin edelleen
25 °C:ssa, lisättiin 10 litraan n-heksaania ja hitaasti 30
20 minuutin aikana 0,46 litraa etyylibentsoaattia. Tällä ta-
voin käsitelty kantaja-aineen suspensio pidettiin sekoi-
tettuna 25 °C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Tämän ajan kuluttua
sekoitus lopetettiin, käsitellyn kantaja-aineen annettiin
laskeutua, emäliusfaasi poistettiin ja käsitelty kanta-
ja-aine pestiin 3 kertaa peräkkäin käyttäen joka kerralla
25 20 litraa n-heksaania 25 °C:ssa, kunkin pesun käsittäessä
suspension sekoittamisen 15 minuutin ajan, sitten käsitel-
lyn kantaja-aineen annettiin laskeutua 20 minuutin ajan,
emäliusfaasi imettiin pois ja käsitelty kantaja-aine sus-
30 pendoitiin uudelleen. Lopuksi käsitelty kantaja-aine sus-
pendoitiin uudelleen 6 litraan n-heksaania.

Kolmannessa vaiheessa edelliseen käsitellyn kanta-
ja-aineen suspensioon lisättiin 6 litraa titaanitetraklo-
ridia pitäen suspensio sekoitettuna 25 °C:ssa. Näin saatu
35 suspensio kuumennettiin 100 °C:seen ja sitä sekoitettiin

tässä lämpötilassa 2 tunnin ajan. Tämän ajan kuluttua tällä tavoin impregnoitu kantaja-ainesuspensio jäähdytettiin sekoittaen 50°C:seen, sitten sekoitus lopetettiin, impregnoidun kantaja-aineen annettiin laskeutua, emäliuosfaasi poistettiin ja impregnoitu kantaja-aine pestiin 3 kertaa peräkkäin, käyttäen kullakin kerralla 20 litraa 50 °C:ista n-heksaania, mitä seurasi 2 peräkkäistä pesua käyttäen kummallakin kerralla 20 litraa 25 °C:ista n-heksaania. Lopuksi impregnoitu kantaja-aine (B) suspendoitiin uudelleen 6 litraan n-heksaania 25 C:ssa. Se koostui pallomaisista partikkeleista jotka sisälsivät 6 % titaaniatomeja magnesiumiatomia kohti.

Neljännessä vaiheessa edelliseen impregnoidun kantaja-aineen (B) suspensioon lisättiin 9 litraa titaanitetrakloridia pitäen se sekoitettuna 25 °C:ssa. Näin saatu suspensio kuumennettiin 100 °C:seen ja pidettiin sekoitettuna tässä lämpötilassa 2 tunnin ajan. Tämän ajan kuluttua näin saatu katalyyttisuspensio jäähdytettiin sekoittaen 50 °C:seen, siten sekoitus lopetettiin, katalyytin annettiin laskeutua, emäliuosfaasi poistettiin ja katalyytti pestiin 3 kertaa peräkkäin, käyttäen kullakin kerralla 20 litraa 50 °C:ista n-heksaania, mitä seurasi 4 peräkkäistä pesua käyttäen kullakin kerralla 20 litraa 25 °C:ista n-heksaania.

Katalyytti (C) erotettiin, ja sitä varastoitiin typpikaasussa. Se sisälsi 6,5 % titaaniatomeja magnesiumiatomia kohti ja koostui pallomaisista partikkeleista, joiden massakeskimääräinen halkaisija D_m oli 21 μm ja partikkelikokojakautuma sellainen, että suhde D_m/D_n oli 1,4.

Esimerkki 3

Katalyytin valmistus

Operaatio suoritettiin täsmälleen kuten esimerkissä 2, paitsi että toisessa vaiheessa käytettiin 0,85 litraa di-isobutyyliftalaattia 0,46 litran etyylibentsoaattia sijasta.

Näin saatiin katalyytti (D), joka sisälsi 6 % titaaniatomeja magnesiumiatomeja kohti. Se koostui pallomaisista partikkeleista, jotka olivat joka suhteessa identtisiä katalyytin (C) kanssa.

5 Esimerkki 4

Propeeniesipolymeerin valmistus n-heksaanisuspensiossa

2 litraa n-heksaania ja sellainen määrä esimerkissä 2 valmistettua katalyyttiä (C), joka sisälsi 1 millimoolin titaania, sekä 5 millimoolia dietyylialumiinikloridia, 10 syötettiin typpikaasussa 5 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka oli varustettu sekoitussysteemillä, joka pyöri nopeudella 750 rpm. Sitten reaktori lämmitettiin 30 °C:seen ja siihen syötettiin 200 g propeneä 2 15 tunnin aikana. Tämän ajan kuluttua saatu esipolymeerisuspensio siirrettiin pyörivään haihduttimeen, joka toimi vakuumissa, ja kaiken n-heksaanin haihduttua saatiin talteen esipolymeeri, joka koostui tarttumattomasta jauheesta, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- 20 - saatu esipolymeerin määrä yhtä titaanimillimoolia kohti: 190 g
- tilavuuspaino: 0,5 g/cm³
- esipolymeerin kiehuvaan n-heksaaniin liukeneva osuus mitattuna ennen haihdutusta: 7,4 paino-%
- 25 - sulaindeksi mitattuna 190 °C:ssa 5 kilon painolla MI_{5/190} esipolymeerin pesun n-heksaanilla jälkeen: 1,7 g/10 min
- massakeskimääräinen partikkelien halkaisija D_m: 100 μm

30 Eteenin ja propenin kopolymeerin valmistus kaasufaasissa leijupetireaktorissa

Operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja korkeus 1 m, joka toimii fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu sisälsi 35 67 tilavuus-% eteeniä ja 33 tilavuus-% propeneä, paineessa 0,5 MPa ja liikkuen ylöspäin nopeudella 35 cm/s. Tämä

reaktori pidettiin lämpötilassa 40°C ja siihen syötettiin jauhemaisena panoksena 200 g inerttiä ja täysin vedetöntä eteenin ja propeenin kopolymeeriä, joka oli saatu aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, mitä seurasi sellainen määrä edellä valmistettua esipolymeeriä, joka sisälsi 0,05 millimoolia titaania, esiaktivoituna saattamalla se kosketukseen 30 millimoolin kanssa tri-isobutyylialumiinia. 6 tunnin reaktion kuluttua saatiin 2,04 kg agglomeraatitonta kopolymeeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 1,5 ppm
- eteenistä johtuvien yksiköiden paino-osuus: 63 %
- tilavuuspaino: 0,45 g/cm
- massakeskimääräinen partikkelien halkaisija:

570 μm

Esimerkki 5

Propeeniesipolymeerin valmistus n-heksaanisuspensiossa

2 litraa n-heksaania ja sellainen määrä esimerkissä 2 valmistettua katalyyttiä (C), joka sisälsi 1 millimoolin titaania ja 5 millimoolia tri-isobutyylialumiinia, syötettiin tyypikaasussa 5 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka oli varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka pyöri nopeudella 750 rpm. Sitten reaktori lämmitettiin 50 °C:seen ja siihen lisättiin 250 g propeenä 3 tunnin aikana. Tämän ajan kuluttua saatu esipolymeerisuspensio siirrettiin pyörivään haihduttimeen, joka toimi tyhjiössä, ja kaiken n-heksaanin haihduttua saatiin esipolymeeriä, joka koostui tarttumattomasta jauheesta, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- saatu esipolymeerin määrä yhtä titaanimillimoolia kohti: 240 g
- tilavuuspaino: 0,5 g/cm³
- esipolymeerin kiehuvaan n-heksaaniin liukeneva osuus mitattuna ennen haihdutusta: 7 paino-%
- MI_{5/190}: 1,4 g/10 min
- Dm: 110 μm

Eteenin ja propeenin kopolymeerin valmistus kaasufaasissa leijupetireaktorissa

Tämä operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja korkeus 1 m, ja joka toimii fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu koostui 57 tilavuus-%:sta eteeniä ja 43 tilavuus-%:sta propeenina paineessa 0,5 MPa, ja se liikkui ylöspäin nopeudella 30 cm/s. Tämä reaktoripidettiin lämpötilassa 40°C ja siihen syötettiin 200 g inerttiä ja täysin vedetöntä eteenin ja propeenin kopolymeriä, joka oli peräisin aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, jauhepanoksena, jota seurasi sellainen määrä edellä valmistettua esipolymeriä, joka sisälsi 0,1 millimoolia titaania, joka esipolymeri oli aikaisemmin saatettu kosketukseen 40 millimoolin kanssa tri-isobutyyli-alumiinia. 6 tunnin reaktion jälkeen otettiin talteen 2,02 kg agglomeraatitonta kopolymeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 3 ppm
- eteenistä johtuvien yksiköiden paino-osuus: 56 %
- tilavuuspaino: 0,45 g/cm³
- Dm: 510 μm

Esimerkki 6

Propeeniesipolymerin valmistus n-heksaanisuspensiossa

2 litraa n-heksaania, sellainen määrä esimerkissä 2 valmistettua katalyyttiä (C), joka sisälsi 1 millimoolin titaania, ja 2 millimoolia trietyyli-alumiinia syötettiin typpikaasussa 5 litran ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka oli varustettu sekoitusjärjestelmällä, joka pyöri nopeudella 750 rpm. Sitten reaktori lämmitettiin 30 °C:seen ja siihen syötettiin 220 g propeenina 2 tunnin aikana. Tämän ajan kuluttua saatu esipolymerisuspensio siirrettiin pyörivään haihduttimeen, joka toimii vakuuissa, ja kaiken n-heksaanin haihduttua otettiin talteen esipolymeri, joka koostui tarttumattomasta jauheesta, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- saatu esipolymeerin määrä yhtä titaanimillimoolia kohti: 210 g

- tilavuuspaino: 0,5 g/cm³

5 - esipolymeerin kiehuvaan n-heksaaniin liukeneva osuus, mitattuna ennen haihdutusta 4,1 paino-%

- MI_{5/190} 0,22 g/10 min

- Dm: 105 μm

Eteenin ja propeenin kopolymeerin valmistus kaasufaasissa ja leijupetireaktorissa

10 Operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja korkeus 1 m, ja joka toimii fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu koostui 68 tilavuus-%:sta eteeniä ja 32 tilavuus-%:sta propeenina paineessa 0,5 MPa, ja se liikkui ylöspäin nopeudella 35
15 cm/s. Tämä reaktori pidettiin lämpötilassa 40 °C, ja siihen syötettiin 200 g inerttiä ja täysin vedetöntä eteenin ja propeenin kopolymeeriä, joka oli peräisin aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, jauhepanoksena, mitä seurasi sellainen määrä edellä valmistettua esipolymeeriä, joka
20 sisälsi 0,04 millimoolia titaania, joka oli aikaisemmin saatettu kosketukseen 40 millimoolin kanssa tri-isobutyyllialumiinia. Näissä oloissa otettiin 6 tunnin reaktion jälkeen talteen 1,3 kg agglomeraatitonta kopolymeeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuuudet:

- titaanipitoisuus: 2 ppm

- eteenistä johtuvien yksiköiden paino-osuus: 65 %

- tilavuuspaino: 0,45 g/cm³

- Dm: 550 μm

30 Esimerkki 7

Propeeniesipolymeerin valmistaminen n-heksaanisuspensiossa

2 litraa n-heksaania, sellainen määrä esimerkissä
2 valmistettua katalyyttiä (C), joka sisälsi 1 millimoolin titaania, sekä 5 millimoolia tri-n-oktyyllialumiinia
35 syötettiin typpikaasussa 5 litran ruostumattomaan teräs-

reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, joka pyöri nopeudella 750 rpm. Sitten reaktori lämmitettiin 30 °C:seen ja siihen syötettiin 230 g propeenaa 2 tunnin aikana. Tämän ajan kuluttua saatu esipolymeerisuspensio

5 siirrettiin pyörivään haihduttimeen, joka toimi vakuumis-

sa, ja kaiken n-heksaanin haihduttua saatiin kuivaa esipolymeeriä, joka koostui tarttumattomasta jauheesta, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- saadun esipolymeerin määrä titaanimillimoolia

10 kohti: 220 g

- tilavuuspaino: 0,5 g/cm³
- esipolymeerin kiehuvaan n-heksaaniin liukeneva osuus, mitattuna ennen haihdutusta: 7,8 paino-%
- MI_{5/190} 5 g/10 min

15 - Dm: 108 µm

Eteenin ja propeenin kopolymeerin valmistaminen kaasufaasissa leijupetireaktorissa

Operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi sylinterimäisen leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja

20 korkeus 1 m, ja joka toimi fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu sisälsi 64 tilavuus-% eteeniä ja 36 tilavuus-% propeenaa paineessa 0,5 MPa, ja joka liikkui ylöspäin nopeudella 35 cm/s. Tämä reaktori pidettiin lämpötilassa 40 °C ja siihen syötettiin jauhepanoksena 200 g inerttiä ja

25 täysin vedetöntä eteenin ja propeenin kopolymeeriä, joka oli peräisin aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, mitä seurasi sellainen määrä edellä valmistettua esipolymeeriä, joka sisälsi 0,035 millimoolia titaania, joka esipolymeeri oli aikaisemmin saatettu kosketukseen 40 millimoolin kanssa tri-isobutyyli-alumiinia. Näissä oloissa saatiin 6 tun-

30 nin reaktion jälkeen erotetuksi 1,3 kg agglomeraatitonta kopolymeeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 1,5 ppm

35 - eteenistä johtuvien yksiköiden paino-osuus: 60 %

- tilavuuspaino: 0,45 g/cm³
- Dm: 570 µm

Esimerkki 8Propeeniesipolymeerin valmistaminen n-heksaanisuspensiossa

2 litraa n-heksaania, sellainen määrä esimerkissä 3
 5 valmistettua katalyyttiä (D), joka sisälsi 1 millimoolin
 titaania, sekä 5 millimoolia tri-isobutyyli-alumiinia syö-
 tettiin typpikaasussa 5 litran ruostumattomaan teräsreak-
 toriin, joka oli varustettu sekoittimella, joka pyöri no-
 peudella 750 rpm. Sitten reaktori lämmitettiin 50°C:seen
 10 ja siihen syötettiin 220 g propeenaa 3 tunnin aikana. Tä-
 män ajan kuluttua saatu esipolymeerisuspensio siirrettiin
 pyörivään haihduttimeen, joka toimi vakuuissa, ja kaiken
 n-heksaanin haihduttua saatiin esipolymeeriä, joka koostui
 tarttumattomasta jauheesta, jolla oli seuraavat ominaisuu-
 15 det:

- saadun esipolymeerin määrä titaanimillimoolia
 kohti: 200 g
- tilavuuspaino: 0,5 g/cm³
- esipolymeerin kiehuvaan n-heksaaniin liukeneva
 20 osuus mitattuna ennen haihdutusta: 6 paino-%
- MI_{5/190} 2 g/10 min
- Dm: 100 μm

Eteenin ja propeenin kopolymeerin valmistaminen kaasufaasissa leijupetireaktorissa

25 Operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi
 leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja korkeus 1 m, ja
 joka toimii fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu koostui
 65 tilavuus-%:sta eteeniä ja 35 tilavuus-%:sta propeenaa
 paineessa 0,5 MPa, ja joka liikkui ylöspäin nopeudella 30
 30 cm/s. Tämä reaktori pidettiin lämpötilassa 40 °C, ja siihen
 syötettiin jauhepanoksena 200 g inerttiä ja täysin vede-
 töntä eteenin ja propeenin kopolymeeriä, joka oli peräisin
 aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, mitä seurasi sel-
 lainen määrä edellä valmistettua esipolymeeriä, joka si-
 35 sälsi 0,065 millimoolia titaania, ja joka oli aikaisemmin
 saatettu kosketukseen 30 millimoolin kanssa tri-isobutyy-

lialumiinia. 6 tunnin reaktion jälkeen otettiin talteen 1,4 kg agglomeraatitonta kopolymeeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 2,5 ppm
- tilavuuspaino: 0,45 g/cm³
- eteenistä johtuvien yksiköiden paino-osuus: 63 %
- Dm: 500 μm

Esimerkki 9

Propeeniesipolymerin valmistaminen n-heksaanisuspensiossa

Tämä operaatio suoritettiin täsmälleen kuten esimerkissä 4.

Propeenin ja 1-buteenin kopolymerin valmistaminen kaasufaasissa leijupetireaktorissa

Tämä operaatio suoritettiin reaktorissa, joka sisälsi leijupedin, jonka halkaisija oli 10 cm ja korkeus 1 m, ja joka toimii fluidisoivan kaasun avulla, joka kaasu koostui 70 tilavuus-%:sta propeneja ja 30 tilavuus-%:sta 1-buteenia paineessa 0,6 MPa, ja joka liikkui ylöspäin nopeudella 30 cm/s. Tämä reaktori pidettiin lämpötilassa 50 °C, ja siihen syötettiin jauhepanoksena 200 g inerttiä ja täysin vedetöntä propenin ja 1-buteenin kopolymeriä, joka oli peräisin aikaisemmasta kopolymerointireaktiosta, mitä seurasi sellainen määrä edellä valmistettua esipolymeriä, joka sisälsi 0,3 millimoolia titaania, ja joka oli aikaisemmin saatettu kosketukseen 30 millimoolin kanssa trietyylialumiinia. 10 tunnin reaktion jälkeen otettiin talteen 2,1 kg agglomeraatitonta kopolymeriä tarttumattoman jauheen muodossa, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

- titaanipitoisuus: 8 ppm
- 1-buteenista johtuvien yksiköiden paino-osuus: 25 %
- tilavuuspaino: 0,45 g/cm³
- Dm: 350 μm

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen kopolymeerin valmistamiseksi, joka sisältää 20 - 80 paino-% propeenä ja 80 - 20 paino-% eteenä ja/tai 1-buteenä ja valinnaisesti yhtä tai useampaa alfa-olefiinia, jossa on 5 - 12 hiiliatomia, tunnettu siitä, että

1) käytetään Ziegler-Natta-tyyppistä katalyyttiä, joka on saatu saattamalla magnesiumdikloridikantaja-aine kosketukseen sisäisen elektronidonoriyhdisteen D_3 kanssa, joka on aromaattinen karboksyylihapoesteri, ja sen jälkeen titaanitettrakloridin kanssa, mainitun kantaja-aineen ollessa ensiksi esiaktivoituna orgaanisella elektronidonoriyhdisteellä D_1 , joka on erilainen kuin D_3 ja vapaa labiilista vedystä, mainitun kantaja-aineen koostuessa 80 - 99,5 mooli-%:sta magnesiumdikloridia ja 0,5 - 20 mooli-%:sta D_1 :tä ja ollessa pallomaisten partikkelien muodossa, joiden massakeskimääräinen halkaisija on 5 - 100 μm ja partikkelikokojakautuma sellainen, että massakeskimääräisen halkaisijan D_m suhde lukukeskimääräiseen halkaisijaan D_n on pienempi kuin 2, ja

2) että menetelmä käsittää ensimmäisessä vaiheessa esipolymeroinnin, joka suoritetaan saattamalla propeenä, valinnaisesti seoksena eteenä ja/tai 4 - 12 hiiliatomia sisältävän alfa-olefiinin kanssa kosketukseen sellaisen katalyyttisysteemin kanssa, joka koostuu mainitusta katalyyttistä jakokatalyyttistä (A), joka on trialkyyli-alumiinia ja/tai alkyylialumiinihalogenidia, jota ei ole kompleksoitu ulkoisella elektronidonoriyhdisteellä, ja toisessa vaiheessa kaasufaasikopolymero-intireaktion, joka suoritetaan saattamalla edellä valmistettu esipolymeeri kosketukseen sellaisen seoksen kanssa, joka koostuu propeenista, eteenistä ja/tai 1-buteenista ja valinnaisesti alfa-olefiinista, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, sellaisina

osuuksina, että propeenina on 20 - 80 tilavuus-% kopolymeroitavista olefiineista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen elektronidonoriyhdiste D_1 on eetteri, sulfoni, sulfoksidi, fosfiini, tioeetteri, amiini tai amidi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on saatu saattamalla esiaktivoitu kantaja-aine peräkkäin kosketukseen ainakin yhden labiilia vetyä sisältävän elektronidonoriyhdisteen D_2 ja aromaattisista karboksyylihappoestereistä valitun sisäisen elektronidonoriyhdisteen D_3 kanssa, mitä seuraa kantaja-aineen impregnointi ja aktivointi, jotka suoritetaan ainakin kahdessa peräkkäisessä operaatiossa, joissa kantaja-aine saatetaan kosketukseen titaanitetrakloridin kanssa, joita operaatioita erottaa ainakin yksi pesu nestemäisellä hiilivedyllä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esipolymerointi suoritetaan lähtemällä sellaisesta propeenin ja eteenin ja/tai 4 - 12 hiiliatomisen alfa-olefiinin seoksesta, joka sisältää ainakin 80 mooli-% propeenina.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalyytti (A) on trialkyyli-alumiini, jonka yleiskaava on AlR_3 , jossa R on alkyyliradikaali, joka sisältää 1 - 8 hiiliatomia, tai alkyylialumiinihalogenidi, jonka yleiskaava on AlX_nR_{3-n} , jossa X on kloori- tai bromiatomi, R alkyyliradikaali, joka sisältää 1 - 8 hiiliatomia ja n kokonais- tai murtoluku, joka on suurempi tai yhtäsuuri kuin 0,5 ja pienempi kuin 3.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalyyttiä (A) käytetään sellainen määrä, että kokatalyyttin (A) moolisuhde titaaniin on välillä 1 - 10.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esipolymerointi lopetetaan kun on saatu aikaan esipolymeeri, joka sisältää 0,1 g - 500 g polymeeriä yhtä titaanimillimoolia kohti.

5 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esipolymerointi suoritetaan suspensiossa nestemäisessä propeenissa lämpötilassa, joka on alueella 0 °C - 80 °C, tai suspensiossa nestemäisessä tyydytetyssä hiilivedyissä lämpötilassa, joka on alueella
10 20 °C - 80 °C, tai kaasufaasissa lämpötilassa, joka on alueella 10 °C - 60 °C ja paineessa, joka on alueella 0,1 - 5 MPa.

 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasikopolymerointireaktio
15 suoritetaan reaktorissa, joka sisältää mekaanisesti sekoitetun ja/tai leijuvan pedin, lämpötilassa, joka on alueella 0 °C - 60 °C ja kokonaispaineessa, joka on alueella 0,1 - 5 MPa.

 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
20 t u n n e t t u siitä, että kaasufaasikopolymerointireaktio suoritetaan ilman ulkoista elektronidonoriyhdistettä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en sådan sampolymer, vilken innehåller 20 - 80 vikt-% propen och 80 - 20 vikt-% eten och/eller 1-buten och eventuellt en eller flera alfa-olefiner med 5 - 12 kolatomer, k ä n n e t e c k - n a t därav, att man

1) använder en katalysator av Ziegler-Natta-typ, vilken katalysator erhållits genom att kontakta ett magnesiumdikloridbärrarmaterial med en inre elektronavgivande förening D_3 , vilken är en aromatisk karboxylsyraester, och sedan med titantetraklorid, varvid det nämnda bärrarmaterialet först föraktiverats med en organisk elektronavgivande förening D_1 , vilken är olik än D_3 och fri från labilt väte, varvid det nämnda bärrarmaterialet består av 80 - 99,5 mol-% magnesiumdiklorid och 0,5 - 20 mol-% D_1 och ligger i form av sfäriska partiklar, vilka har en viktbaserad genomsnittsdiameter av 5 - 100 μm och en sådan partikelstorleksfördelning, att förhållandet mellan den viktbaserade genomsnittsdiametern D_m och den antalsbaserade genomsnittsdiametern D_n är mindre än 2, och

2) att förfarandet omfattar i ett första steg en förpolymerisation, vilken utförs genom att kontakta propen, eventuellt i form av en blandning med eten och/eller en alfa-olefin med 4 - 12 kolatomer, med ett sådant katalysatorsystem, vilket består av den nämnda katalysatorn och en kokatalysator (A), vilken består av ett trialkylaluminium och/eller en alkylaluminiumhalogenid, vilken ej komplexerats med en yttre elektronavgivande förening, och i ett andra steg en sampolymerisationsreaktion i en gasfas, vilken reaktion utförs genom att kontakta den ovan framställda förpolymeren med en sådan blandning, vilken består av propen, eten och/eller 1-buten och eventuellt en alfa-olefin med 5 - 12 kolatomer i sådana andelar att propen representerar 20 - 80 volym-% av de olefinerna som skall sampolymeriseras.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den organiska elektronavgivande
föreningen D_1 är en eter, ett sulfon, en sulfoxid, ett fos-
fin, en tioeter, ett amin eller en amid.

5 3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att katalysatorn erhållits genom att
kontakta det föraktiverade bärarmaterialet i rad med åt-
minstone en elektronavgivande förening D_2 , vilken innehåll-
er labilt väte, och med en inre elektronavgivande fö-
10 rening D_3 , vilken valts bland aromatiska karboxylsyraest-
rar, varefter bärarmaterialet impregneras och aktivers,
vilka åtgärder utförs i åtminstone två successiva opera-
tioner, vid vilka bärarmaterialet kontaktas med titantet-
raklorid, vilka operationer skiljs från varandra medelst
15 åtminstone en tvätt med ett flytande kolväte.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att förpolymerisationen utförs genom
att utgå från en sådan blandning av propen och eten
och/eller en alfa-olefin med 4 - 12 kolatomer, vilken
20 blandning innehåller åtminstone 80 mol-% propen.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att kokatalysatorn (A) är ett tri-
alkylaluminium som har den allmänna formeln AlR_3 , vari R är
en alkylradikal med 1 - 8 kolatomer, eller en alkylalu-
25 miniumhalogenid som har den allmänna formeln AlX_nR_{3-n} , vari
X är en klor- eller bromatom, R är en alkylradikal med 1 -
8 kolatomer och n är ett hel- eller bråktal som är större
än eller lika stor som 0,5 och mindre än 3.

6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
30 t e c k n a t därav, att man använder kokatalysatorn (A)
i en sådan mängd att molförhållandet mellan kokatalysatorn
(A) och titan ligger inom området 1 - 10.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att man upphör förpolymerisationen
35 då erhållits en förpolymer som innehåller 0,1 g - 500 g
polymer per millimol titan.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att förpolymerisationen utförs i en
suspension i flytande propen vid en temperatur som ligger
inom området 0 °C - 80 °C eller i en suspension i ett fly-
5 tande mättat kolväte vid en temperatur som ligger inom
området 20 °C - 80 °C eller i en gasfas vid en temperatur
som ligger inom området 10 °C - 60 °C och vid ett tryck som
ligger inom området 0,1 - 5 MPa.

9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
10 t e c k n a t därav, att sampolymerisationsreaktionen i
gasfasen utförs i en reaktor som innehåller en mekaniskt
blandad och/eller fluidiserad bädd vid en temperatur som
ligger inom området 0 °C - 60 °C och vid ett totalt tryck
som ligger inom området 0,1 - 5 MPa.

15 10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att sampolymerisationsreaktionen i
gasfasen utförs utan någon yttre elektronavgivande fö-
rening.

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

