(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 935959 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 935959

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 29/88
C07C 31/28
C08F 4/44
D21H 25/18
C07F 3/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.07.1994**

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

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

07.01.1993 DE 4300185

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Hüls Aktiengesellschaft,** Paul-Baumann-Strasse 1, 45764 Marl, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Rauleder, Hartwig,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Standke, Burkhard,** BRD, SAKSA, (DE)
3 • **Kötzsch, Hans-Joachim,** Germany, SAKSA, (DE)
4 • **Schork, Reinhold,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

Karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilit liuokset metanolin ja etanolin seoksessa sekä niiden valmistus ja käyttö

Lagerstabila lösningar av en blandning av karboniserad magnesiummetylat, karboniserad magnesiummetylat och deras karboniserade blandalkoxid i en blandning av metanol och etanol samt framställning och användning av dessa

Karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilit liuokset metanolin ja etanolin seoksessa sekä niiden valmistus ja käyttö

Tämä keksintö koskee karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiileja liuoksia metanolin ja etanolin seoksessa, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilien liuosten metanolin ja etanolin seoksessa käyttöä paperin konservointiin sekä niiden käyttöä olefiinien polymerointiin tarkoitettujen katalysaattorien valmistukseen.

Magnesiumalkoholaatit ovat yleensä vastaaviin alkoholeihin niukkaliukoisia tai lähes liukenemattomia. Magnesiummetylaatti muodostaa poikkeuksen, ja se liukenee metanoliin aina noin 12 paino%:iin asti.

Karbonointi on teknillisesti yksinkertainen menetelmä magnesiumalkoholaattien liukoisuuden kasvattamiseksi. Magnesiumalkoholaatin suspensioon vastaavassa alkoholissa lisätään kaasumaista, nestemäistä tai kiinteää CO_2:ta. Tällöin muodostuu liukoinen CO_2-additiotuote. Kun kyseessä on magnesiumetylaatti, CO_2-additiotuote liukenee etanoliin yli 30 paino%:n konsentraationa, kun puhdas magnesiumetylaatti sitä vastoin on etanoliin lähes liukenematon.

Alkoholiliukoisia karbonoituja magnesiumalkoksideja voidaan käyttää moniin tarkoituksiin. Siten esim. karbonoimalla

liuokseksi saatettuja magnesiumalkoksideja voidaan käyttää paperin ja erityisesti kirjojen pitkäkestoiseen konservointiin korvaamaan tähän tarkoitukseen julkaisujen US-A-3 969 549, EP-A-285 227, US-A-4 318 963 ja US-A-3 939 091 mukaan myös käytettyjä, käytössä kuitenkin ongelmallisia sinkkialkyyleja.

Eräs toinen käyttöalue on EP-patenttijulkaisujen 0 159 150 ja 0 236 082 mukaisesti katalysaattorien valmistus olefiinien polymerointia varten. Tähän tarvitaan esim. pallomaista magnesiummetylaattia tai magnesiumetylaattia, jota voidaan valmistaa esimerkiksi sumukuivaamalla tai saostamalla karbonoitua magnesiummetylaattiliuosta tai magnesiumetylaattiliuosta ja mahdollisesti sitä seuraavalla dekarbonoinnilla.

On periaatteessa tunnettua, että karbonoitujen magnesiumalkoholaattien liuoksia voidaan valmistaa kummankin seuraavan reaktiokaavan mukaan, jolloin toisaalta metallisen magnesiumin annetaan reagoida alkoholin ROH ja CO_2:n kanssa (kts. reaktioyhtälö 1) ja toisaalta magnesiumalkoksidin annetaan reagoida CO_2:n kanssa (kts. reaktioyhtälö 2):

$$Mg + 2\ ROH + n\ CO_2 \longrightarrow Mg(OR)_2\ (CO_2)_n + H_2 \qquad (1)$$

$$Mg(OR)_2 + n\ CO_2 \longrightarrow Mg(OR)_2\ (CO_2)_n \qquad (2)$$

Tällöin R on alkyyliryhmä.

Siten EP-patentissa 0 236 082 on kuvattu karbonoitujen magnesiumalkoksidien valmistus magnesiumalkoksiden reaktiolla CO_2:n kanssa liuottimessa. Alkoholit ovat suositeltuja liuottimia. Esimerkinomaisesti on myös esitetty karbonoidun magnesiumetylaatin valmistus antamalla magnesiumetylaatin reagoida CO_2:n kanssa etanolissa, joka on liuottimena.

Fieser & Fieser kuvaavat teoksessa "Reagents for Organic Synthesis", Vol. 1, sivulla 631, karbonoidun magnesiummetylaatin valmistusta kahdella eri tavalla:

Toisaalta annetaan magnesiummetylaatin suspension metanolissa reagoida CO_2:n kanssa; ja

toisaalta annetaan magnesiumlastujen reagoida metanolin kanssa magnesiummetylaatiksi. Sen jälkeen kun metanoli poistetaan osittain 50°C:ssa ja alipaineessa, lisätään liuottimeksi dimetyyliformamidia ja CO_2:ta johdetaan tähän liuokseen. Loput metanolista tislataan pois, ja saadaan heikosti kellertävä karbonoidun magnesiummetylaatin liuos dimetyyliformamidissa.

EP-patentissa 0 159 150 on kuvattu karbonoitujen magnesiumalkoholaattien liuosten alkoholeissa käyttöä olefiinien polymerointiin tarkoitettujen aktiivisten katalysaattorikantaja-aineiden valmistukseen. Käytetyt liuokset sisältävät 10-80 paino% magnesiumalkoholaattia, 0,1 - 4 moolia CO_2:ta/mooli magnesiumia, ja ne valmistetaan alkoholiin dispergoidun magnesiumalkoholaatin reaktiolla kaasumaisen CO_2:n kanssa.

Tekniikan tason mukaiset karbonoitujen magnesiumalkoksidien alkoholiliuokset ovat kuitenkin väriltään keltaisista punaisiin, joka värittyminen voi varastoinnin pidentyessä voimistua. Lisäksi niitä tiiviistikin suljetuissa astioissa varastoitaessa voi jo muutaman päivän jälkeen esiintyä saostumista tai geeliytymistä. Tällaisten liuosten teknillinen käyttö on erittäin rajallista: ensinnäkään ei värillisiä liuoksia voida käyttää esim. kirjojen konservointiin ja toisaalta liuokset, joiden yhteydessä esiintyy vaara kontrolloimattomasta saostumisesta, eivät sovellu käytettäviksi magnesiumalkoksidipohjaisten katalysaattorien valmistukseen.

Keksinnön tehtävänä on siten karbonoitujen magnesiumalkoksidien sellaisten varastointistabiilien liuosten valmista-

minen, jotka pysyvät lähes värittöminä myös pitkien ajanjaksojen ajan, ja joissa ei esiinny saostumista eikä geeliytymistä.

Tähän liittyen on nyt yllättäen havaittu, että säätämällä karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen keksinnön mukaisille liuoksille metanolin ja etanolin seoksessa tietyt magnesium- ja CO_2-konsentraatiot, ei pitkäaikaisessakaan varastoinnissa esiinny värjääntymistä, saostumista tai geeliytymistä.

Keksinnön tuloksena on siten aikaansaatu karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilit liuokset metanolin ja etanolin seoksessa, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, niille ollessa tunnusomaista se, että liuoksen magnesiumpitoisuus on 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n on 1,2 - 2,2.

Lisäksi keksinnön tuloksena on aikaansaatu menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, sille ollessa tunnusomaista se, että magnesiumetylaatin metanolissa tai magnesiumetylaatin ja magnesiummetylaatin metanolissa tai magnesiummetylaatin etanolissa tai magnesiummetylaatin ja magnesiumetylaatin etanolissa ja/tai niiden seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on

2, annetaan reagoida CO_2:n kanssa etanolissa tai metanolissa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2, sekä
menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, sille ollessa tunnusomaista se, että magnesiumetylaatin ja/tai magnesiummetylaatin ja/tai niiden seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on 2, annetaan reagoida CO_2:n kanssa metanolin ja etanolim seoksessa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2.

Edelleen keksinnön tuloksena on aikaansaatu menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, sille ollessa tunnusomaista se, että metallisen magnesiumin annetaan reagoida metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2.

Lisäksi keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 mukaisten karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varas-

tointistabiilien liuosten metanolin ja etanolin seoksessa käyttöä paperin konservointiin, sekä patenttivaatimuksen 1 mukaisten karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilien liuosten metanolin ja etanolin seoksessa käyttöä olefiinien polymerointiin tarkoitettujen katalysaattorien valmistukseen.

Keksinnön mukaisten liuosten valmistuksessa voidaan magnesiumlähteenä käyttää joko metallista magnesiumia (kts. yhtälö 1) tai magnesiumetylaattia ja/tai magnesiummetylaattia ja/tai niiden seka-alkoksidia (kts. yhtälö 2).

Metallisen magnesiumin käyttö on taloudellisesti edullisempaa, koska esim. magnesiumetylaatti saadaan tavallisesti magnesiummetallista reaktiolla etanolin kanssa, ja näin yksi reaktiovaihe jää pois. Lisäksi voidaan metallisen magnesiumin reaktiolla metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa saada värin laadun suhteen parempia tuotteita. Siten metallisen magnesiumin reaktiolla metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa saadaan keksinnön mukaisia liuoksia, joilla verrattuna esim. magnesiumetylaatista metanolissa tai magnesiummetylaatista etanolissa CO_2:n kanssa valmistettuihin keksinnön mukaisiin liuoksiin on hieman pienemmät väriluvut, Gardnerin menetelmän mukaan mitattuna.

Johtuen siitä, että metallisen magnesiumin reaktiossa metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa magnesiumin pinta pysyy karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin liukoisuudesta johtuen koko ajan vapaana, ei tapahdu minkäänlaista metallipinnan passivoitumista, joka johtuisi liukenemattoman rajakerroksen syntymisestä metallin ja metanolin ja/tai etanolin välille. Keksinnön mukaisten liuosten valmistuksessa metallisesta magnesiumista metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa ei sen vuoksi

tarvitse käyttää pintapuhdasta magnesiummateriaalia, kuten esim. magnesiumlastuja tai magnesiummursketta, jollaista esim. magnesiumetylaatin tai magnesiummetylaatin teknillisessä valmistuksessa on käytettävä, vaan siinä voidaan käyttää hinnaltaan edullisempia ja turvallisuudeltaan ongelmattomasti käsiteltävissä olevia magnesiumharkkoja. Lisäksi reaktion käynnistykseen ei tarvita mitään apuaineita, kuten esim. elohopeasuoloja (vrt. Liebigs Annalen der Chemie 444, 236, 1925), jolloin saavutettava tuotepuhtaus on magnesiummetallia käytettäessä jonkin verran suurempi kuin käytettäessä magnesiumetylaattia ja/tai magnesiummetylaattia ja/tai niiden seka-alkoksidia.

Karbonointi voi tapahtua johtamalla kaasumaista CO_2:ta tai lisäämällä nestemäistä tai kiinteää CO_2:ta reaktioseokseen, joka muodostuu metallisesta magnesiumista ja metanolin ja etanolin seoksesta,
tai magnesiumetylaatista ja metanolista tai
magnesiumetylaatista ja magnesiummetylaatista ja metanolista tai
magnesiummetylaatista ja etanolista tai
magnesiummetylaatista ja magnesiumetylaatista ja etanolista ja/tai
niiden seka-alkoksidista, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on 2, ja etanolista tai metanolista,
tai
magnesiumetylaatista ja/tai magnesiummetylaatista ja/tai
niiden seka-alkoksidista, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on 2, ja metanolin ja etanolin seoksesta.

Keksinnön mukaisen liuoksen CO_2-pitoisuutta n voidaan myös säätää annostelemalla seokseen kaasumaista, nestemäistä tai kiinteää CO_2:ta.

Toinen vaihtoehto on, että keksinnön mukaisen liuoksen CO_2-

pitoisuutta n säädetään erottamalla termisesti CO_2:ta karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen liuoksesta metanolin ja etanolin seoksessa, joka sisältää ylimäärän CO_2:ta.

Lisätyn CO_2:n määrää voidaan yksinkertaisesti kontrolloida painonlisäykseen perustuvalla massavertailulla. Keksinnön mukaisen liuoksen magnesiumpitoisuutta voidaan yksinkertaisella tavalla säätää tislaamalla metanolia ja/tai etanolia pois karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen liuoksesta metanolin ja etanolin seoksessa, joka sisältää ylimäärän metanolia ja/tai etanolia.

Keksinnön mukaisten liuosten hydrolyysi- ja hapettumisherkkyyden vuoksi on kaikki toimenpiteet suoritettava ilman ja kosteuden poissaollessa.

Keksintöä kuvataan seuraavaksi yksityiskohtaisesti oheisilla esimerkeillä:

<u>Esimerkki 1</u>

Karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilin liuoksen valmistus magnesiumetylaatin reaktiolla CO_2:n kanssa metanolissa.

Kolmikaulapulloon, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, kaasunsyöttöjohdolla, typpivaipalla ja KPG-siipisekoittimella, pannaan typpivaipan alaisena 470 g metanolia ja sitten 200 g magnesiumetylaattia (valmistaja Hüls AG). Samalla sekoittaen johdetaan CO_2:ta. CO_2-määrää seurataan painonmittauksella jatkuvasti. Reaktiotilan lämpötila nousee jatkuvasti. Reaktio lopetetaan kun 92 g CO_2 on vastaanotettu, joka vastaa CO_2-pitoisuutta n 1,12. Lähes vä-

rittömän liuoksen, jonka väriluku on < 1 (Gardnerin mukaan), magnesiumpitoisuus on 6 paino%. Kuuden viikon varastoinnin tiiviisti suljetussa lasipullossa jälkeen liuoksessa ei ole tapahtunut muutoksia.

Siinä ei havaita värjääntymistä, saostumista eikä geeliytymistä.

Esimerkki 2

Karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja karbonoidun seka-alkoksidin seoksen magnesiumkonsentraatioltaan suuren varastointistabiilin liuoksen valmistus.

Kolmikaulapulloon, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, kaasunsyöttöjohdolla, typpivaipalla ja KPG-siipisekoittimella, pannaan typpivaipan alaisena 470 g metanolia ja sitten 200 g magnesiumetylaattia (valmistaja Hüls AG). Samalla sekoittaen johdetaan CO_2:ta. CO_2-määrää seurataan painonmittauksella jatkuvasti. Reaktiotilan lämpötila nousee jatkuvasti. Reaktio lopetetaan kun 135 g CO_2 on vastaanotettu, joka vastaa CO_2-pitoisuutta n 1,75. Lähes värittömän liuoksen magnesiumpitoisuus on 5,7 paino%.

Korkeamman magnesiumkonsentraation saamiseksi keitetään 500 g liuosta pyöröhöyrystimessä 20:sta 40°C:seen nousevassa lämpötilassa ja 220:stä 10:een millibaariin laskevassa absoluuttipaineessa noin 3 tunnin ajan. Liuoksesta poistuu tällöin noin 26 g CO_2:ta ja 215 g liuotinta (metanolin ja etanolin seosta). Liuoksen CO_2-pitoisuus n on 1,2, magnesiumpitoisuus 11 paino% ja väriluku < 1 (Gardnerin mukaan). Kuuden viikon varastoinnin tiiviisti suljetussa lasipullossa jälkeen liuoksessa ei ole tapahtunut muutoksia. Siinä ei esiinny värjääntymistä, saostumista eikä geeliytymistä.

Patenttivaatimukset

1. Karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2$ $(CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2$ $(CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x$ $(C_2H_5O)_y$ $(CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilit liuokset metanolin ja etanolin seoksessa, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2, **tunnettu** siitä, että liuoksen magnesiumpitoisuus on 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n on 1,2 - 2,2.

2. Menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2$ $(CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2$ $(CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x$ $(C_2H_5O)_y$ $(CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2,
tunnettu siitä, että
magnesiumetylaatin metanolissa tai magnesiumetylaatin ja magnesiummetylaatin metanolissa tai magnesiummetylaatin etanolissa tai magnesiummetylaatin ja magnesiumetylaatin etanolissa ja/tai niiden seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x$ $(C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on 2, annetaan reagoida CO_2:n kanssa etanolissa tai metanolissa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2.

3. Menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2$ $(CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2$ $(CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x$ $(C_2H_5O)_y$ $(CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2,

tunnettu siitä, että
magnesiumetylaatin ja/tai magnesiummetylaatin ja/tai niiden seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y$, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2 ja x:n ja y:n summa on 2, annetaan reagoida CO_2:n kanssa metanolin ja etanolim seoksessa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2.

4. Menetelmä karbonoidun magnesiummetylaatin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_2\ (CO_2)_n$, karbonoidun magnesiumetylaatin, jonka kaava on $Mg(C_2H_5O)_2\ (CO_2)_n$, ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin, jonka kaava on $Mg(CH_3O)_x\ (C_2H_5O)_y\ (CO_2)_n$, seoksen varastointistabiilien liuoksien metanolin ja etanolin seoksessa valmistamiseksi, jolloin x ja y ovat suurempia kuin 0 ja pienempiä kuin 2, ja x:n ja y:n summa on 2,
tunnettu siitä, että
metallisen magnesiumin annetaan reagoida metanolin ja etanolin seoksen sekä CO_2:n kanssa, ja liuoksen magnesiumpitoisuus säädetään arvoon 0,1 - 11 paino% koko liuoksesta laskettuna ja CO_2-pitoisuus n arvoon 1,2 - 2,2.

5. Vaatimuksien 2 - 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuoksen CO_2-pitoisuutta n säädetään annostelemalla seokseen kaasumaista, nestemäistä tai kiinteää CO_2:ta.

6. Vaatimuksien 2 - 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuoksen CO_2-pitoisuutta n säädetään erottamalla termisesti CO_2:ta karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen ylimäärän CO_2:ta sisältävästä liuoksesta metanolin ja etanolin seoksessa.

7. Vaatimuksien 2 - 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuoksen magnesiumpitoisuutta säädetään poistamalla tislaamalla metanolia ja/tai etanolia karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden

karbonoidun seka-alkoksidin seoksen ylimäärän metanolia ja/tai etanolia sisältävästä liuoksesta metanolin ja etanolin seoksessa.

8. Vaatimuksen 1 mukaisten karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilien liuosten metanolin ja etanolin seoksessa käyttö paperin konservointiin.

9. Vaatimuksen 1 mukaisten karbonoidun magnesiummetylaatin, karbonoidun magnesiumetylaatin ja niiden karbonoidun seka-alkoksidin seoksen varastointistabiilien liuosten metanolin ja etanolin seoksessa käyttö olefiinien polymerointiin tarkoitettujen katalysaattorien valmistukseen.