



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

- C (45) Patentti myönnetty - Patent beviljats  
(51) Kesk. int. kl. 10 01 1000  
C 08F 10/02, 4/60
- (21) Patenttihakemus - Patentansökning 843230  
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 15.08.84  
(24) Alkupäivä - Löpdag 15.08.84  
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 17.02.85  
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 29.12.89  
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet  
16.08.83 US 524012

(71) Hakija - Sökande

1. Chemplex Company, 3100 Golf Road, Rolling Meadows, Ill., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Hoff, Raymond Earl, 244 South Oak, Palatine, Ill., USA, (US)  
2. Pullukat, Thomas Joseph, 710 Charleston Lane, Hoffman Estates, Ill., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi  
Förfarande för polymerisering av etylen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB C 1277497 (C 08 F 1/42)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi ja etyleenin kopolyme-  
roimiseksi muiden 1-olefiinien kanssa korkeissa lämpötiloissa  
siirtymämetallikatalyytin ja tetra-alkyyli- $\mu$ -oksodialuminium-  
yhdisteen läsnäollessa.

Förfarande för polymerisering av etylen och kopolymerisering  
av etylen med andra 1-olefiner vid höga temperaturer i närvaro  
av en övergångsmetallkatalysator och en tetraalkyl- $\mu$ -oxid-  
aluminiumförening.

## Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin kopolymeroimiseksi yhdellä tai useammalla 1-olefiinilla.

Viime vuosina on kehitetty siirtymämetalleihin perustuvia katalyyttijärjestelmiä, jotka mahdollistavat suurtiheyksisen polyetyleenin (HDPE) ja nk. lineaarisen pientiheyksisen polyetyleenin (LLDPE) valmistuksen korkeassa paineessa, korkeissa lämpötilaolosuhteissa, joita aikaisemmin on käytetty pientiheyksisen polyetyleenin (LDPE) valmistukseen. Eräs tärkeä näillä katalyyttijärjestelmillä saatu taloudellinen etu on mahdollisuus käyttää yhtä ainoaa reaktioastiaa erilaisten polyetyleenituotteiden valmistuksessa.

Aikaisemmillä siirtymämetalleihin perustuvilla etyleenin polymerointi- ja kopolymerointijärjestelmillä on kuitenkin korkeissa lämpötiloissa (so. yli noin  $160^{\circ}\text{C}$ ) käytettyinä useita epäkohtia. Joskin katalyytin reaktiivisuus (joka perustuu siirtymämetallipitoisuuteen) pyrkii kohoamaan lämpötilan kohotessa, katalyytin käyttöikä pyrkii alenemaan lämpötilan kohotessa. Toiminta korkeissa lämpötiloissa johtaa yleensä alhaisiin saantoihin johtuen katalyytin pysymättömyydestä lämmössä ja tuotepolymeerin sulaindeksi on yleensä suhteellisen korkea ja siten molekyyllipaino alhainen. Tällaiset hartsit eivät yleensä ole vahvoja. Tämä ongelma on erityisen akuutti polymeroitaessa etyleeniä 1-olefiinien kanssa.

Monet aikaisemmat korkean lämpötilan katalyyttijärjestelmät käyttävät lisäksi alkyylialuminiumkloridia tai samantapaisia halogeenipitoisia kokatalyyttejä, mikä johtaa korkeaan halogeenipitoisuuteen katalyyttijärjestelmässä, joka vuorostaan myötävaikuttaa korkeaan halogenidipitoisuuteen (katalyyttitähteiden muodossa) polymeerituotteissa. Tällaiset halogenidipitoiset tähteet ovat erittäin syövyttäviä.

Erästä menetelmää etyleenin polymeroimiseksi korkeassa lämpötilassa (esim. 175-300°C:ssa) on selostettu US-patenttijulkaisussa 2 882 264. Tässä patenttijulkaisussa on yksinkertaista Ziegler-katalyyttiä käytetty korkeammassa paineessa kuin noin 500 ik. Yleisesti on selostettu, että katalyytti on jaksollisen järjestelmän ryhmän IVB, VB tai VIB siirtymämetalliyhdisteen ja orgaanisen metallikokatalyytin reaktiotuote. Tyypillinen kokatalyytti on tri-isobutyylialuminium (TIBAL). Paras reaktiivisuus tällä järjestelmällä vastaa 2120 g/gTi/min, mikä on hyvin alhainen.

US-patenttijulkaisussa 4 210 734 selostetaan, että useat magnesium-titaaniyhdistelmät ovat käyttökelpoisia polymeroitaessa etyleeniä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Jaksollisen järjestelmän I-III metallien orgaaniset metalliyhdisteet ja hydridit on mainittu aktivaattoreina tai kokatalyytteinä. Tyypillisiä kokatalyyttejä ovat tri-n-oktyylialuminium ja dimetyylietyylisiloksalaanit.

US-patenttijulkaisuissa 4 105 842, 4 298 717 ja 4 263 170 on selostettu trialkyylialuminiumin, halogenoidun dialkyylialuminiumin ja alkyylisiloksalaanien käyttöä kokatalyytteinä polymeroitaessa etyleeniä korkeassa lämpötilassa.

GB-patenttihakemuksessa 2 057 468A selostetaan siloksalaanien käyttöä kokatalyytteinä polymeroitaessa ja kopolymeroitaessa etyleeniä korkeassa lämpötilassa.

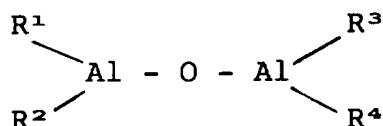
Ainoat kokatalyytit, joita aikaisemmin on käytetty yhdessä siirtymämetallikatalyyttien kanssa polymeroitaessa etyleeniä korkeassa lämpötilassa, ovat aluminiumyhdisteet, joilla on kaava  $R_3Al$ ,  $R_2AlCl$  ja  $R'_3SiOAlR_2$ , joissa R ja R' tarkoittavat alkyyliryhmiä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa yksi tai useampi edellä mainituista ongelmista.

Keksinnölle on tunnusomaista, että etyleeniä tai etyleeniä ja 1-olefiineja polymeroidaan tai kopolymeroidaan polymerointiolosuhteissa lämpötilassa, joka on suurempi kuin noin 160°C sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää  
a) katalyytin, joka sisältää katalyyttisesti aktiivisen

siirtymämetalliyhdisteen ja magnesiumyhdisteen tai -kompleksin, joka on dialkyyylimagnesiumyhdiste, dialkyyylimagnesiumin ja trialkyyli-aluminiumin muodostama kompleksi tai organomagnesiumsilyyliamidiyhdiste, ja

b) kokatalyyttin, joka käsittää ainakin yhden yhdisteen, jolla on kaava



jossa  $R^1$ - $R^4$  tarkoittavat samanlaisia tai erilaisia alkyyli-ryhmiä, joissa kussakin on noin 1-12 hiiliatomia ja atomi-suhde mainituissa kokatalyyttissä olevan alumiinin ja siirtymämetallin välillä on noin 2-300.

Keksinnön mukaan siirtymämetallikatalyyttin lämpöstabiliteetti paranee niin, että suhteellisen suuria saantoja saadaan korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistettujen polymeerituotteiden sulaindeksi on suhteellisen alhainen ja molekyyli-painot suhteellisen korkeita. Tällaiset hartsit ovat toivotun vahvoja.

Suhteellisen alhaisen polymeerin sulaindeksin johdosta on esillä oleva keksintö edullinen valmistettaessa lineaarisena matalatiheyksisenä polyetyleeninä yleisesti tunnettua tyyppiä olevia etyleeni/1-alkeenikopolymeerejä. Siten LLDPE-hartseja voidaan valmistaa tavanomaisissa matalatiheyksisen polyetyleenin reaktioastioissa ja -laitoksissa.

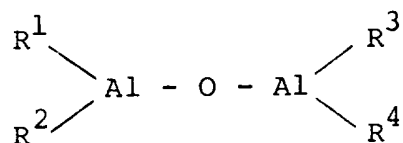
Katalyyttijärjestelmän halogeenipitoisuus alenee myös metallihalogenidien vähetessä tai eliminoiduessa järjestelmässä.

Tämä ja muut tarkoitukset ilmenevät seuraavasta yksityiskohtaisesta selostuksesta ja siihen liittyvistä patenttiväitimuksista.

#### Katalyyttijärjestelmä

Esillä olevan keksinnön mukaisesti etyleeniä polymeroidaan tai kopolymeroidaan muiden 1-olefiinien kanssa polymerointi-olosuhteissa lämpötiloissa, jotka ovat ainakin noin 160°C

katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka sisältää siirtymämetallikatalyytin ja kokatalyytin. kokatalyytti on tetra-alkyyli- $\mu$ -oksodialuminiumuyhdiste, jolla on yleinen kaava



jossa kukin ryhmä  $R^1-R^4$  on samanlainen tai erilainen alkyyli-ryhmä, jossa on 1-12 hiiliatomia.

#### Siirtymämetallikatalyytti

Siirtymämetallikatalyyttien käyttö etyleenin polymerointiin ja etyleenin kopolymerointiin muiden 1-olefiinien kanssa on hyvin tunnettu. Tällaisia katalyyttejä käytetään kuitenkin yleensä etyleenin polymerointiin tai kopolymerointiin lämpötiloissa, jotka ovat alle noin  $150^\circ\text{C}$ . Esillä olevan keksinnön mukaan tällaiset katalyytit ovat käyttökelpoisia etyleenin polymeroinnissa ja kopolymeroinnissa lämpötiloissa, jotka ovat noin  $160^\circ\text{C}$  ja yli.

Laajasti ottaen keksinnön siirtymämetallikatalyytti käsittää katalyyttisesti aktiivisen siirtymämetalliyhdisteen tai -kompleksin. (Tässä yhteydessä käytetty sanonta "yhdiste" käsittää kompleksit). Kuten alalla on hyvin tunnettua, voidaan näitä siirtymämetalliyhdisteitä yhdistää muiden yhdisteiden kanssa, kuten jaksollisen järjestelmän ryhmien I-III metallien yhdisteiden tai kompleksien kanssa.

Tällaisiin katalyytteihin kuuluvat ne, jotka alalla yleisesti tunnetaan Ziegler-katalyyttinä. Keksinnön piiriin kuuluvat kaikki katalyytit, jotka soveltuvat 1-olefiinin polymerointiin ja kopolymerointiin ja jotka käsittävät siirtymämetalliyhdisteen tai kompleksien aktiivisena ainesosana.

Katalyytit, jotka sisältävät titaania, vanadiinia, zirkoniumia ja/tai kromia ovat edullisia, johtuen niiden suhteellisen korkeasta aktiviteetista. Siirtymämetallihalogenidit ja -oksihalogenidit ovat edullisia korkeiden aktiviteettiensa joh-

dosta. Sopivia siirtymämetalleja ja niistä valmistettuja katalyyttejä on selostettu brittiläisessä patenttijulkaisussa 1 277 497.

Keksinnön siirtymämetallikatalyytit voivat olla kannatettuja tai kannattamattomia ja, mikäli läsnä, voi kannatin olla mitä tahansa sopivaa ainetta, kuten esim. epäorgaanista oksidia tai polyolefiinia. Kannatinta voidaan lisäksi katalyytin valmistuksen aikana käsitellä modifointiaineella, kuten alkoholilla, silaanilla tai esim. halogeenilla.

Esimerkkejä sopivista siirtymämetallikatalyyteistä on selostettu alla olevissa patenteissa ja patenttihakemuksissa: US-patenttijulkaisuissa 4 263 171, 4 268 418, 4 359 403 ja 4 374 753, US-patenttihakemuksissa 112 560, 270 410 ja 433 369, brittiläisessä patentissa 2 068 007 ja brittiläisessä patenttihakemuksessa 2 099 834.

Yllä olevat julkaisut ovat esimerkkejä sellaisista katalyyteistä, joissa siirtymämetalliyhdiste on yhdessä magnesiumyhdisteen kanssa, joka on joko dialkyyylimagnesiumyhdiste tai -kompleksi tai orgaaninen magnesiumsilyyliamidihdiste.

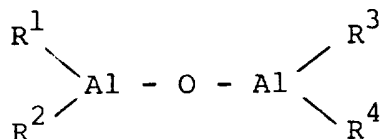
Tässä keksinnössä edullisesti käytettäviä siirtymämetallikatalyyttejä ovat ne, jotka sisältävät magnesiumia jossakin muodossa. Magnesium voi olla läsnä missä tahansa sopivassa muodossa, kuten dialkyyylimagnesiumyhdisteenä, dialkyyylimagnesiumin kompleksina trialkyyli-aluminiumin tai orgaanisen magnesiumsilyyliamidihdisteen kanssa.

Siirtymämetalli voi olla mikä tahansa siirtymämetalli, joka soveltuu käytettäväksi olefiinin polymeroinnissa, kuten titaani, vanadiini, zirkonium tai kromi. Titaani on edullinen, erityisesti yhdessä magnesiumyhdisteen kanssa.

Eräässä erittäin suositussa suoritusmuodossa katalyytti sisältää magnesium-titaanipitoisen katalyytin ja tetra-alkyyli- $\mu$ -oksoaluminiumyhdistettä käytetään ainoana kokatalyyttinä.

### Kokatalyytti

Keksinnön kokatalyytti käsittää vähintään yhden tetra-alkyyli- $\mu$ -oksodialuminiumyhdisteen, jolla on kaava



jossa kukin ryhmä  $R^1$ - $R^4$  on alkyyli-ryhmä, jossa on 1-12 hiili-atomia. Alkyyli-ryhmät voivat olla samanlaisia tai erilaisia.

On edullista, että alkyyli-ryhmät ovat samanlaisia, koska tällaiset yhdisteet ovat helpommin saatavissa. Tetraisobutyylidialuminiumoksidi (TIBAO) on yleensä edullinen, koska se on kaupallisesti helposti saatavissa, mutta muut yhdisteet voivat olla edullisia erityisistä syistä.

Joskin mikä tahansa jopa noin 12 hiiliatomia sisältävät alkyyli-ryhmä, joko suora tai haarautunut, voi olla käyttökelpoinen, ovat seuraavat esimerkkejä erityisen sopivista alkyyli-ryhmistä: etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, isobutyli, 4-metyylipentyyli, n-heksyyli ja dodekyyli.

Jos käytetään tetra-alkyyli- $\mu$ -oksodialuminiumyhdisteiden seosta, tapahtuu molekyylien välillä yleensä nopea alkyyli-ryhmien vaihto. Tässä vaihdossa voi muodostua rakenteita, joissa yksi, kaksi tai kaikki neljä alkyyli-ryhmää ovat erilaisia.

Ei uskota, että alkyyli-ryhmien hiiliketjun pituus tai haarautuminen on kriittinen. Taloudellisuuden ja saatavuuden johdosta ovat kuitenkin etyyli- ja butyyli-ryhmät edullisia.

Haluttaessa voidaan tetra-alkyyli- $\mu$ -oksodialuminiumkokatalyyttiä käyttää yhdessä muun sopivan olefiinin polymerointikokatalyytin kanssa, kuten trialkyyli- $\mu$ -oksodialuminiumyhdisteen kanssa.

Kuten on hyvin tunnettua, voi kokatalyytin konsentraatio ja kokatalyytin ja katalyytin välinen suhde polymerointijärjes-

telmässä vaikuttaa sen reaktiivisuuteen. Missä tahansa erityisessä järjestelmässä voidaan tetra-alkyyldialuminium-oksidiin optimisuhde ja pitoisuus määrittää empiirisesti laboratoriokein. Useimmiten on tarpeen, että kokatalyytin pitoisuus järjestelmässä on ainakin  $1 \times 10^{-4}$  moolia/litra, jolloin aluminiumatomisuhde siirtymämetalliin on noin 2-300. Edullinen suhde on noin 10-200.

Alhaisin kokatalyyttipitoisuus, joka on tehokas on yleensä edullinen, tämä arvo riippuu etyleenin, komonomeerin ja mahdollisten liuottimien puhtaudesta. Mitä suurempi näiden ainesosien puhtaus on, sitä alhaisempi on pienin tehokas kokatalyyttikonsentraatio. On havaittu, että konsentraatio, joka on ainakin noin  $3 \times 10^{-4}$  moolia/litra on edullinen konsentraatio menestykselliseen päivittäiseen toimintaan.

#### Reaktio-olosuhteet

Etyleenin polymerointi ja kopolymerointi muiden 1-olefiinien kanssa esillä olevan keksinnön mukaisesti, voidaan suorittaa ilman liuotinta, edullisesti prosessipaineissa, jotka ovat noin 1050-2800 ik. ja edullisesti lämpötiloissa noin 190-300°C. Vaihtoehtoisesti voidaan polymerointi tai kopolymerointi suorittaa liuottimen läsnäollessa liuosmuotoprosesseissa paineiden ollessa noin 35-210 ik. ja lämpötiloissa noin 160-250°C.

Ylimmän rajan prosessilämpötilalle määrää ainoastaan katalyyttijärjestelmän ainesosien ja tuotteiden hajoamislämpötila ja faasikäyttäytymisominaisuuksien huomioonottaminen.

Kuten alalla on tunnettua voidaan kaikenlaisia erilaisia tyydyttyneitä hiilivetyjä kuten etaania, propaania tai isobutaania lisätä kun toimitaan ilman liuotinta ja vety voi olla läsnä tuotepolymeerin fysikaalisten ominaisuuksien säätelyä varten.

Katalyyttiä ja kokatalyyttiä lisätään tavallisesti erikseen reaktioastiaan, joka sisältää monomeeriä. On kuitenkin myös



mahdollista yhdistää katalyytti- ja kokatalyyttiaineesosat ennen kosketusta monomeerin kanssa.

Kuten yllä on mainittu, voidaan keksinnön polymerointimenetelmää käyttää etyleenin polymerointiin tai etyleenin kopolymerointiin muiden 1-olefiinien kanssa. Olefiinit, joissa on 3-8 hiiliatomia ovat edullisia kopolymeroinnissa ja propyleeni sekä buteeni ovat erityisen edullisia. Etyleeni/buteenikopolymeerejä, joiden ominaispaine on noin 0,920 ja joita alalla tavallisesti nimitetään lineaarisiksi matalatiheyksisiksi polyetyleneiksi (LLDPE), voidaan valmistaa keksinnön mukaisesti. Tällaisessa kopolymeroinnissa on buteenin ja etyleenin moolisuhde yleensä noin 1/1-2/1.

Keksinnön menetelmällä saadaan lukuisia etuja. Ensinnäkin katalyyttijärjestelmällä on erinomainen lämpöstabiliteetti, mikä johtaa suhteellisen korkeisiin saantoihin korkeammissa lämpötiloissa kuin aikaisemmin. Tämän tuloksena saadaan suhteellisen suuri reaktiivisuus lämpötilan ylärajalla 200-300°C.

Keksinnön mukaan voidaan lineaarista polyetyleniä (esim. LLDPE) helposti valmistaa laitoksissa, jotka on suunniteltu tavanomaisen haarautuneen matalatiheyksisen polyetyleenin valmistukseen.

Keksinnön mukaan korkeissa lämpötiloissa valmistettujen tuotepolymeerien sulaindeksit ovat suhteellisen alhaisia, kun taas molekyyllipainot ovat suhteellisen korkeita (verrattuna tuotteisiin, jotka on valmistettu korkeissa lämpötiloissa ennestään tunnetuilla menetelmillä). Siten saadaan suhteellisen lujia hartseja korkeassa paineessa ja korkeassa lämpötilassa. Tämä on erityisen tärkeää mitä tulee LLDPE:n valmistukseen.

Koska katalyyttijärjestelmä ei vaadi mitään metallisia halogenidikokatalyyttejä alenee kloridin tai muiden halogenidien määrä järjestelmässä ja tuotteissa suuresti, vähentäen siten korroosiota. Eräs etu kloridipitoisuuden alenemisesta järjestelmässä on tällaisten kloridien neutralointiin tarvittavien

lisäaineiden eliminoituminen.

Koska keksinnön tetra-alkyyliidialuminium- $\mu$ -oksidihdisteillä on vähemmän pelkistysvoimaa kuin tavanomaisesti käytetyillä trialkyyliialuminiumyhdisteillä, on siirtymämetallikatalyyttilajeilla suhteellisen pidempiä aktiivisia käyttöikiä, jopa pidemmän käytön jälkeen korkeissa lämpötiloissa.

On hyvin tunnettua, että trialkyyliialuminiumyhdisteet reagoivat etyleenin kanssa muodostaen pidentyneitä olefiiniketjuja. Polymerointiprosessissa HDPE:n tai LLDPE:n valmistamiseksi, on pidentyneiden olefiiniketjujen muodostuminen ja hiilivetyketjun pituuden säätelämätön jakautuminen ei-toivottavaa. Kopolymeroinnin esiintyminen HDPE-prosessissa alentaa tuotetiheyttä ja vaikeuttaa siten halutun vaikutuksen aikaansaamista. LLDPE-prosessissa voivat trialkyyliialuminiumyhdisteet aiheuttaa epäsäännöllisen haaraautumisrakenteen polymeerin molekyyliä, mikä muuttaa tuotteen fysikaalisia ominaisuuksia.

Keksinnön kokatalyytit eivät kuitenkaan reagoi suoraan etyleenin kanssa niin nopeasti kuin trialkyyliialuminiumyhdisteet. Siten on helpompaa aikaansaada todellisia lineaarisia polyetyleni- tai LLDPE-tuotteita, joilla on tasakokoisia haaroja.

Lisäksi keksinnön tetra-alkyyliidialuminiumoksidihdisteet ovat taloudellisempia kuin monet aikaisemmin käytetyt kokatalyytit, kuten sellaiset yhdisteet, joissa on kaava  $R_3SiOAlR_2$ .

#### Esimerkkejä

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla. Esimerkit ovat ainoastaan havainnollistavia ja niiden tarkoituksena ei ole mitenkään rajoittaa esillä olevaa keksintöä.

#### Esimerkki 1

Valmistettiin US-patenttijulkaisussa 4 374 753 selostettu katalyytti. Tähän valmistukseen käytettiin silaanilla käsiteltyä hienoksi ajettua silikaa. Tämän tyyppistä silikaa val-

mistetaan  $\text{SiCl}_4$ :stä korkeassa lämpötilassa (pyrogeeninen silika). 2,6958 g:n määrä tätä silikaa lisättiin kuivaan pulloon ja kuumennettiin  $110^\circ\text{C}$ :ssa laimeassa typpivirrassa 2 h. Tämän ilmanpoiston aikana sekoitettiin silikaa jatkuvasti magneettisekoittimella.

Sen jälkeen lisättiin 100 ml Exxon Corp'in Isopar<sup>®</sup> H-liuotinta ja sen jälkeen 24,4 ml dibutyylimagnesiumkompleksiheptaaniliuosta. Kompleksilla oli kaava  $(\text{Bu}_2\text{Mg})_{7,1}\text{Et}_3\text{Al}$  ja Texas Alkyls myy sitä tavaramerkillä Magala 7,1E. Isopar<sup>®</sup> H on isoparaffiiniliuotin, jonka kiehumisalue on  $176\text{--}191^\circ\text{C}$ .

1,1 ml n-butyylialkoholia lisättiin sitten reaktioseokseen. Yhdistelmää sekoitettiin 30 min huoneen lämpötilassa. Koko valmistuksen aikana ylläpidettiin  $\text{N}_2$ -atmosfääriä. 1,34 ml puhdasta titaanitetrakloridia lisättiin sen jälkeen. Tässä valmistuksessa dibutyylimagnesiumin suhde silikaan oli 4,5 mmoolia per gramma ja  $\text{Mg/Ti}$ /n-butyylialkoholisuhde oli 1/1/1.

Katalyyttivalmistetta testattiin polymeroinnissa korkeassa lämpötilassa  $200^\circ\text{C}$ :ssa 35 ilmakehässä TIBAO-kokatalyytillä käyttäen isoprenyyli-alumiinia (70 paino-% heptaanissa, Schering AG) vertailukokatalyyttinä. Polymerointikokeet suoritettiin 500 ml:ssa Isopar H-liuottina 10 min.

Näiden testien tulokset osoittavat, että tämäntyyppisellä katalyytillä antaa keksinnön kokatalyytti korkeamman reaktiivisuuden kuin isoprenyyli-aluminium.

| <u>Kokatalyytti</u>   | <u>Al/Ti</u> | <u>Reaktiivisuus</u><br>(g/gTi)/min |
|-----------------------|--------------|-------------------------------------|
| TIBAO                 | 146          | 465                                 |
| Isoprenyyli-aluminium | 63           | 136                                 |

#### Esimerkki 2

Valmistettiin US-patenttihakemuksessa 433 369 selostettu katalyyttiliete. Valmistus suoritettiin  $\text{N}_2$ -virtasäiliössä varustettuna magneettisauvasekoittimella. Tämä säiliö upotet-

tiin öljyhauteeseen lämpötila säädettyinä vakioon  $65^{\circ}\text{C}$ :een. Sekoittaen jatkuvasti magneettisauvalla lisättiin n-butyylimagnesiumbis(trimetyylisilyyli)amidin (BMSA) heptaaniliuosta etyyli-aluminiumdikloridin (EADC) Isopar H-liuokseen. BMSA:n moolisuhde EADC:en oli 5/20.

Reaktiotuotelietettä pidettiin sekoittaen hauteessa 60 min, sen jälkeen lisättiin 0,25-molaarista titaanitetrakloridiliuosta Isopar H:ssa tipottain ruiskeella. Lopullisessa lietteessä oli moolisuhde EADC/BMSA/ $\text{TiCl}_4$  20/5/1 ja titaaniyhdisteen pitoisuus 29,9 millimoolia litrassa.

Katalyyttilietteen etyleeni-buteenikopolymerointia tetraisobutyylidialuminiumoksidi (TIBAO) kokatalyytin kanssa ja vertailun vuoksi dietyyli-aluminiumkloridi (DEAC) kokatalyytin kanssa.

Koelämpötila oli  $220^{\circ}\text{C}$ , Isopar<sup>®</sup>H:ta käytettiin liuottimena ja kokonaispaine oli 35 ilmakehää. 1-buteenia lisättiin Isopar<sup>®</sup>H:iin määrässä 15 paino-%. Isopar<sup>®</sup>H-liuotin, 1-buteeni, kokatalyytti ja etyleeni yhdistettiin polymerointiastiassa ja paine ja lämpötila säädettiin yllä olevasti. Katalyyttiliete ruiskutettiin sen jälkeen ja polymerointireaktiota jatkettiin vakio-paineessa 60 s. Näiden testien tulokset olivat seuraavat:

| <u>Kokatalyytti</u> | <u>Katalyyttipaino</u><br>(mg) | <u>Kokatalyytti</u><br><u>Al/Ti-suhde</u> | <u>Reaktiivisuus</u><br>(g/gTi) /min |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| DEAC                | 14,2                           | 152                                       | 6600                                 |
| DEAC                | 14,2                           | 152                                       | 5320                                 |
| DEAC                | 14,2                           | 152                                       | 5910                                 |
| TIBAO               | 14,2                           | 152                                       | 13 800                               |
| TIBAO               | 14,2                           | 152                                       | 12 800                               |
| TIBAO               | 14,2                           | 152                                       | 13 500                               |

Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön kokatalyytti antaa tehokkaamman polymeroinnin kuin DEAC-kokatalyytti, jota käytetään tavanomaisella tavalla testiolosuhteissa.

Kopolymerinäytteiden sulaindeksi-arvot ja metyyliryhmäpitoisuus kullekin infrapunaspektroskopiaalla määritettynä olivat seuraavat:

| <u>Kokatalyytti</u> | <u>Sulaindeksi</u> | <u>Metyyliryhmät<br/>per 1000 hiiliatomia</u> |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| DEAC                | 1,9                | 36,7                                          |
| DEAC                | 2,4                | 34,7                                          |
| DEAC                | 3,1                | 33,4                                          |
| TIBAO               | 3,5                | 34,1                                          |
| TIBAO               | 3,8                | 38,1                                          |
| TIBAO               | 3,0                | 36,5                                          |

Yllä olevat arvot osoittavat, että TIBAO antaa suuremman reaktiivisuuden kuin DEAC, mutta että polymeerituotteiden sulaindeksi jää halutun alhaiseksi. Metyyliryhmien pitoisuus kopolymerinäytteissä riippuu siitä kuinka paljon l-buteenia on lisätty. l-buteenin lisäys on suurin piirtein sama riippumatta siitä onko DEAC tai TIBAO kokatalyytti. Lisäysaste näissä näytteissä vastaa kopolymeritiheyttä, joka on alle  $0,920 \text{ g/cm}^3$ . Tästä esimerkistä ilmenee siten vielä, että TIBAO-kokatalyytti soveltuu nk. lineaarisen matalatiheyksisen polyetyleenin suurlämpötilasynteesiin.

### Esimerkki 3

Valmistettiin katalyytti samalla tavoin kuin on selostettu esimerkissä 2. Etyleenin homopolymerointia testattiin sillä 35 ilmakehässä Isopar<sup>®</sup>H-liuottimessa kuten esimerkissä 2. Polymerointiaika oli myös 1 min, mutta ajoja suoritettiin 200, 225 ja 250°C:ssa. Näissä ajoissa saatiin seuraavat tulokset:

| <u>Lämpöt. °C</u> | <u>Reaktiivisuus<br/>(g/gTi)/min</u> | <u>Sula-<br/>indeksi</u> | <u>Metyyliryhmät<br/>per 1000 hiiliatomia</u> |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 200               | 37 000                               | 0,07                     | 2,3                                           |
| 225               | 22 000                               | 0,42                     | 1,3                                           |
| 250               | 12 950                               | 1,25                     | 1,2                                           |

TIBAO:ta käytettiin kokatalyyttinä suhteessa TIBAO/Ti = 76. Metyyliryhmien alhainen lukumäärä osoittaa, että polyetylee-

nin lineaarisia molekyylejä muodostui. Tämä esimerkki osoittaa siten, että keksinnön kokatalyytti/katalyyttijärjestelmä soveltuu suurtiheyksisen polyetyleenin synteesiin korkeassa lämpötilassa.

Pidemmät 1-olefiinit, mikäli niitä on läsnä reaktioväliaineissa, pyrkisivät kopolymeroitumaan etyleenin kanssa. Tämä johtaisi metyyliryhmien korkeaan pitoisuuteen polymeerissä. Koska kuitenkin metyyliryhmien lukumäärä on alhainen, ilmenee tästä esimerkistä lisäksi, että tämän keksinnön TIBAO-kokatalyytti ei aiheuta etyleenin oligomeroitumista merkittäväällä nopeudella.

#### Esimerkki 4

Valmistettiin katalyyttiliete seuraavaan tapaan. Dibutyyli-magnesium-trietyylialuminiumkompleksin ( $Mg/Al=7$ ) liuos yhdistettiin silikan heptaaniliuoksen kanssa, niin että muodostui kiinteä reaktiotuote. Silika oli Davison Chemical laatu 952 -silika ja sitä käsiteltiin heksametyylidisilatsaanilla ennen katalyytin valmistuksen aloittamista. (Tässä käsittelyssä pintahydroksyylioryhmät muuntuvat trimetyylisilyylioryhmiksi).

Tietty määrä n-butyylialkoholia lisättiin reagoituneen silikan lietteeseen niin paljon, että alkoholin moolisuhde dibutyyli-magnesiumiin oli 1:1. Dibutyyli-magnesiumlisäyksen jälkeen annettiin täydelliselle reaktiolle aikaa. Titaanitetra-kloridia lisättiin sen jälkeen niin paljon, että sen moolisuhde dibutyyli-magnesiumiin oli 1:1. Tämän reaktion sujuttua loppuun haihdutettiin liuotin typpi-atmosfäärissä kuivan kiinteän jauheen aikaansaamiseksi. Tietty määrä tätä jauhetta yhdistettiin Isopar<sup>®</sup> H:n kanssa lietteen muodostamiseksi, jossa oli 41 paino-% katalyyttiä. Tätä lietettä jauhettiin sen jälkeen kuulamyllyssä 22 h.

Tässä valmistuksessa titaanitetra-kloridin määrä oli 1,25 mmoolia per gramma heksametyylidisilatsaanilla käsiteltyä silikaa.

Kuulamyyllyssä jauhattua lietettä testattiin etyleenin homopolymeroitumisen suhteen 220°C:ssa, kuten on selostettu esimerkissä 3, paitsi että vetyä lisättiin 0,7 ilmakehässä. Alla luetellut testitulokset osoittavat, että tämän keksinnön kokatalyyttiyhdisteitä voidaan käyttää suurtiheyksisen korkeassa lämpötilassa valmistetun polyetyleenin sulaindeksin säätelyyn.

| <u>Kokatalyytti</u>                 | <u>Reaktiivisuus<br/>(g/gTi)/min</u> | <u>Sulaindeksi</u> |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| DEAC                                | 9000                                 | 10                 |
| 25 mooli-% DEAC<br>75 mooli-% TIBAO | 4800                                 | 4,4                |

#### Esimerkki 5

Katalyyttiliete valmistettiin typpihuuhdellussa säiliössä kuten on selostettu esimerkissä 1. Tässä tapauksessa lisättiin etyyli-aluminiumdikloridiliuosta (25 paino-% Isopar<sup>®</sup>H:ssa) butyylietyylimagnesiumin 10 painoprosenttiseen heptaaniliuokseen. Reaktiotuotteeseen lisättiin 0,25-molaarista TiCl<sub>4</sub>-liuosta Isopar<sup>®</sup>H:ssa. Ainesosien suhteet olivat BEM/EADC/TiCl<sub>4</sub>=5/20/1 ja titaani-lajien pitoisuus lopullisessa katalyyttilieteteessä oli 28,9 mmoolia/l.

Tätä katalyyttiä testattiin etyleeni-buteenikopolymeroinnin suhteen, kuten on selostettu esimerkissä 2 DEAC:llä ja TIBAO:lla kokatalyytteinä.

| <u>Kokatalyytti</u> | <u>Reaktiivisuus<br/>(g/gTi)/min</u> | <u>Sulaindeksi</u> | <u>Mettyyliryhmät<br/>per 1000 hiiliatomia</u> |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------|
| TIBAO               | 23 000                               | 6,1                | 40,2                                           |
| DEAC                | 8 400                                | 7,9                | 37,8                                           |

Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön kokatalyytti antaa korkeamman reaktiivisuuden tämantapaisella katalyytillä kuin ennestään tunnettu DEAC-kokatalyytti.

#### Esimerkki 6

15 g-millimoolin määrään diheksyylimagnesiumia 22,9 painopro-

senttisen heptaaniliuoksen muodossa yhdistettiin huoneen lämpötilassa 1,5 mmoolin kanssa titaanitetraaisopropoksidia 0,25 M Isopar<sup>®</sup>H-liuoksessa. Kloorivetykaasua johdettiin reaktioseoksen yli, joka oli pyöreäpohjaisessa pullossa. Kloorivety oli noin atmosfäärin paineessa ja käsittelyä jatkettiin 15 min, jona aikana reaktioseosta jatkuvasti sekoitettiin. 15 minuutin jälkeen reagoitumaton HCl huuhdeltiin pois typellä. Lopullinen katalyyttiliete oli tummankellertävänruskea.

Tätä katalyyttilietettä testattiin etyleeni-buteeniklopolymeroinnin suhteen, kuten on selostettu esimerkissä 2. Yhdessä testissä oli DEAC-kokatalyytti ja toisessa testissä TIBAO-kokatalyytti.

|                  | <u>Reaktiivisuus</u><br><u>(g/gTi)/min</u> | <u>MI</u> |
|------------------|--------------------------------------------|-----------|
| TIBAO (keksintö) | 2600                                       | 1,9       |
| DEAC (vertailu)  | 8800                                       | 25,3      |

Tässä esimerkissä keksinnön katalyyttijärjestelmä oli vähemmän reaktiivinen kuin katalyyttijärjestelmä DEAC-kokatalyytille. Keksinnön järjestelmä antaa kuitenkin kopolymeerituotteen, jolla on paljon alhaisempi sulaindeksi. Kyky alentaa sulaindeksiä kopollymeroitaessa korkeassa lämpötilassa, voi olla tärkeä LLDPE-tuotteiden kaupallisessa valmistuksessa.

Kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan, ellei muuta ole mainittu.



Sanasto

Tässä yhteydessä on käytetty seuraavia lyhenteitä kemiallisten ainesosien ja tuotteiden identifioimiseksi:

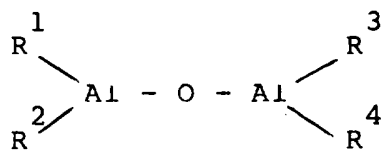
|       |                                                 |
|-------|-------------------------------------------------|
| BMSA  | - n-butyylimagnesiumbis(trimetyylisilyyli)amidi |
| DEAC  | - dietyylialuminiumkloridi                      |
| EADC  | - etyylialuminiumdikloridi                      |
| HDPE  | - suurtiheyksinen polyetyleni                   |
| LDPE  | - matalatiheyksinen polyetyleni                 |
| LLDPE | - lineaarinen matalatiheyksinen polyetyleni     |
| MI    | - sulaindeksi                                   |
| TIBAL | - tri-isobutyylialuminium                       |
| TIBAO | - tetraisobutyylidialuminiumoksidi              |

### Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin kopolymeroimiseksi yhdellä tai useammalla 1-olefiinilla, **tunnettu** siitä, että etyleeniä tai etyleeniä ja 1-olefiine- ja polymeroidaan tai kopolymeroidaan polymerointiolosuhteissa lämpötilassa, joka on suurempi kuin noin  $160^{\circ}\text{C}$  sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka käsittää

a) katalyytin, joka sisältää katalyyttisesti aktiivisen siirtymämetalliyhdisteen ja magnesiumyhdisteen tai -kompleksin, joka on dialkyyylimagnesiumyhdiste, dialkyyylimagnesiumin ja trialkyyli-aluminiumin muodostama kompleksi tai organomagnesiumsilyyliamidiyhdiste, ja

b) kokatalyytin, joka käsittää ainakin yhden yhdisteen, jolla on kaava



jossa  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  tarkoittavat samanlaisia tai erilaisia alkyyli-ryhmiä, joissa kussakin on noin 1-12 hiiliatomia ja atomisuhde mainitussa kokatalyytissä olevan alumiinin ja siirtymämetallin välillä on noin 2-300.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkyyli-ryhmät  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  ovat samoja.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kukin alkyyli-ryhmä  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  on isobutyyliryhmä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkyyli-ryhmät  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  ovat etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyliryhmä, isobutyyliryhmä, 4-metyylipentyyli, n-heksyyli ja dodekyyli.

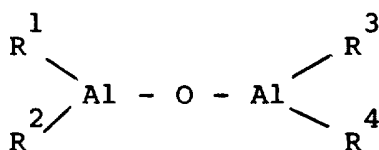
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siirtymämetalli on titaani ja kokatalyytti kohdassa b) on ainoa kokatalyytti.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katalyytti muodostuu titaani- ja dialkyylimagnesiumyhdisteistä.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymerointi tai kopolymerointi suoritetaan paineessa, joka on välillä noin 1050 ja noin 2800 ilmakehää ja lämpötilassa noin 190-300 °C ilman liuotinta.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymerointi tai kopolymerointi suoritetaan liuottimen läsnäollessa paineessa, joka on välillä noin 35 ja noin 210 ilmakehää ja lämpötilassa noin 160-250 °C.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun kokatalyytin konsentraatio on ainakin noin  $1 \times 10^{-4}$  mol/l.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kokatalyytin pitoisuus on ainakin noin  $3 \times 10^{-4}$  mol/l ja atomisuhde välillä 10 ja 200.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reaktio suoritetaan astiassa ja etyleeni tai etyleeni ja 1-olefiini syötetään astiaan ennen katalyyttijärjestelmän lisäämistä.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katalyytti ja kokatalyytti yhdistetään toistensa kanssa ennen niiden lisäämistä astiaan.
13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katalyytti ja kokatalyytti lisätään astiaan erikseen.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisation av eten eller kopolymerisation av eten med en eller flera 1-olefiner, **kännetecknat** av att eten eller eten och 1-olefiner polymeriseras eller kopolymeriseras under polymerisationsförhållanden och vid en temperatur, som är högre än cirka  $160^{\circ}\text{C}$  i närvaro av ett katalysatorsystem innefattande

a) en katalysator, som innehåller en katalytiskt aktiv övergångsmetallförening och en magnesiumförening eller -komplex, som är en dialkylmagnesiumförening, ett av dialkylmagnesium och trialkylaluminium bestående komplex eller en organomagnesiumsilylamidförening, och

b) en kokatalysator innefattande åtminstone en förening med formeln



där  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  betecknar lika eller olika alkylgrupper, som var och en har mellan cirka 1 och 12 kolatomer och atomförhållandet mellan det i nämnda kokatalysator befintliga aluminiets och övergångsmetallen är mellan cirka 2-300.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att alkylgrupperna  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  är lika.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** av att var och en alkylgrupp  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  är isobutyl.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att alkylgrupperna  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  är etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, 4-metylpentyl, n-hexyl och dodekyl.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att övergångsmetallen är titan och kokatalysatorn i punkt b) är den enda kokatalysatorn.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att katalysatorn består av titan- och dialkylmagnesiumföreningar.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att polymerisationen eller kopolymerisationen genomförs vid ett tryck, som ligger mellan cirka 1050 och cirka 2800 atmosfärer, och vid temperaturen cirka 190-300°C utan lösningsmedel.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att polymerisationen eller kopolymerisationen genomförs i närvaro av ett lösningsmedel vid ett tryck, som är mellan cirka 35 och cirka 210 atmosfärer, och vid temperaturen cirka 160-250°C.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att nämnda kokatalysator har en koncentration av åtminstone cirka  $1 \times 10^{-4}$  mol/l.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, **kännetecknat** av att kokatalysatorns koncentration är åtminstone cirka  $3 \times 10^{-4}$  mol/l och atomförhållandet är mellan 10 och 200.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att omsättning utförs i ett kärl och etenet eller etenet och 1-olefinen tillförs kärlet före tillförseln av katalysatorsystemet.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, **kännetecknat** av att katalysatorn och kokatalysatorn förenas före deras inmatning i kärlet.

13. Förfarande enligt patentkravet 11, **kännetecknat** av att katalysatorn och kokatalysatorn tillförs kärlet separat.