



FI000089928B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****89928**C (45) Patenti myönnetty
Patent julkaistu 10 10 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 4/658, 4/02, 10/00

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	905430
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.11.90
(24) Alkuperä - Löpdag	01.11.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.05.92
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.93

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Espoo, FI; PL 310, 06101 Porvoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Sormunen, Pekka, It. Pitkätie 22, 06100 Porvoo, (FI)
2. Waldvogel, Päivi, Suorannantie 10 C 14, 06450 Porvoo, (FI)
3. Gustafsson, Bill, Viikintie 34 F, 06150 Porvoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä olefiinien polymerointiin tarkoitettua katalyyttisysteemiä kiinteän
prokatalyyttikompositiion valmistamiseksi ja menetelmällä valmistettu
prokatalyyttikompositio**
Förfarande för framställning av en fast prokatalysatorkompositiion till ett
katalysatorsystem avsett för polymerisation av olefiner och en prokatalysatorkompositiion
framställd medelst förfarandet

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 296561 (C 08F 10/00), US A 4467044 (C 08F 4/64), US A 4948770 (C 08F 4/64),
US A 4937300 (C 08F 4/64)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää olefiinien
polymerointiin tarkoitettua katalyyttisys-
teemiä kiinteän prokatalyyttikompositiion
valmistamiseksi, jossa magnesiumhalo-
genidi liuotetaan ja/tai lietetään ali-
faattiseen alkoholiin, imeytetään käsit-
telemättömään silikaan, kuivataan, saate-
taan kosketuksiin alkoholijäämän kanssa
reagoivalla organometalliyhdisteellä,
minkä jälkeen se käsitellään siirtymäme-
talliyhdisteellä. Keksintö koskee myös
tällaista prokatalyyttikompositiota ja
sen käyttöä yhdessä kokatalyytin kanssa
olefiinien polymeroimiseen. Keksinnön
mukaan katalyyttikompositiion aktiivisuus
on hyvin korkea, vaikka katalyytti on
tehty hyvin yksinkertaisella tavalla
käsittelemättömästä silikasta ja pesut
ja jätteenmuodostus on voitu välttää.
Erillinen kantaja on piidioksidia, jota
ei keksinnön mukaan tarvitse käsitellä
korotetussa lämpötilassa tai kemialli-

sesti silikaan sitoutuneiden hydroksyyli-
ryhmien poistamiseksi. Edullinen mag-
nesiumhalogenidi on magnesiumdikloridia
ja edullinen alkoholi on alifaattinen
alkoholi. Alkoholijäämää reagoittava
yhdiste on edullisesti johonkin ryhmistä
IA-IIIA kuuluvan metallin organometalli-
nen yhdiste, kuten alumiinialkyyliyhdis-
te.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en fast prokatalysator-komposition av ett katalysatorsystem avsett för olefinpolymerisation, där en magnesiumhalogenid löses och/eller suspenderas i en alifatisk alkohol, absorberas i obehandlad silika, torkas, bringas i kontakt med en organometallförening, som reagerar med alkoholöverskottet, varefter den behandlas med en övergångsmetallförening. Uppfinningen avser också en sådan prokatalysator-komposition och dess användning tillsammans med en kokatalysator för polymerisation av olefiner. Enligt uppfinningen är katalysator-kompositionens aktivitet mycket hög, fastän katalyten framställts på mycket enkelt sätt ur obehandlat silika, varvid tvättningar och kontamination kunnat undvikas. Den separata bäraren är kiseldioxid, vilken enligt uppfinningen inte behöver behandlas med hög temperatur eller kemiskt för avlägsning av de till silikan bundna hydroxylgrupperna. En fördelaktig magnesiumhalogenid utgörs av magnesiumdiklorid och en fördelaktig alkohol av en alifatisk alkohol. Föreningen som omsättes med alkoholöverskottet är företrädesvis en förening ur grupperna IA-IIIA såsom en alkylaluminiumförening.

Menetelmä olefiinien polymerointiin tarkoitetun katalyyttisysteemin kiinteän prokatalyyttikomposition valmistamiseksi ja menetelmällä valmistettu prokatalyyttikompositio -
Förfarande för framställning av en fast prokatalysatorkompositio-
5 sition till ett katalysatorsystem avsett för polymerisation av olefiner och en prokatalysatorkomposition framställd medelst förfarandet

10

Keksintö koskee menetelmää olefiinien polymerointiin tarkoitetun katalyyttisysteemin kiinteän prokatalyyttikomposition valmistamiseksi. Keksintö koskee myös tällaisella menetelmällä valmistettua prokatalyyttikompositiota ja sen käyttöä.

15

Olefiinien polymerointiin käytetään yleisesti "Ziegler-Natta" -katalyyttisysteemiä, joka koostuu prokatalyyttistä ja kokatalyyttistä. Prokatalyytti perustuu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän johonkin ryhmistä IVB-VIII kuuluvan
20 siirtymämetallin yhdisteeseen ja kokatalyytti perustuu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän johonkin ryhmistä IA-IIIA kuuluvan metallin organometalliseen yhdisteeseen. Katalyyttisysteemiin kuuluu yleensä myös katalyyttisiä ominaisuuksia parantavia ja modifioivia elektronidonoriyhdisteitä.
25

Heterogeenisten polymerointikatalyyttien valmistuksessa on tavanomaista käyttää prokatalyyttien polymerointiaktiivisuutta parantavana komponenttina kantajayhdistettä, jolle
30 siirtymämetalliyhdiste kerrostetaan. Tavallisia kantajayhdisteitä ovat piidioksidi, aluminiumoksidi, magnesiumoksidi, titaanioksidi, eri muodoissa oleva hiili sekä erityyppiset polymeerit. Tärkeiksi kantajayhdisteiksi ovat osoittautuneet magnesiumyhdisteet, kuten alkoksidit, hydroksidit, hydroksihalogenidit ja halogenidit, joista viimeksi mainitut, erityisesti magnesiumdikloridi, ovat viime aikoina muodostuneet
35 merkittävimiksi prokatalyyttikompositioiden kantajakomponenteiksi.

Koska magnesiumhalogenidit eivät peruskidemuodossaan akti-
voidu optimaalisen tehokkaasti siirtymämetalliyhdisteellä,
niiden kiderakennetta on deformatava. Perinteisesti tämä
5 tapahtuu jauhamalla esim. kuulamylyssä, jolloin tuloksena
saadaan tyyppillisesti suuren ominaispinnan omaavaa hienoja-
koista jauhetta, jonka hiukkasten kidehilat ovat vahvasti
deformatuneet. Kun tällainen jauhe aktivoidaan prokatalyy-
tikompositioksi kerrostamalla siirtymämetalliyhdisteellä,
10 ja sen jälkeen pelkistetään kokatalyyttinä toimivalla or-
ganometalliyhdisteellä, saadaan hyvin aktiivista polymeroin-
tikatalyyttiä. Tavallisella magnesiumhalogenidin jauhatu-
menetelmällä on kuitenkin haittana, että se kuluttaa erit-
tään paljon energiaa, aiheuttaa laitteiston kulumista ja
15 syöpymistä ja kelpaa ainoastaan katalyytin valmistamiseen
suuriteollisella panosprosessilla.

Magnesiumhalogenidien kiteisyyttä on myös vähennetty modifi-
oimalla ne kemiallisesti. Tällöin magnesiumhalogenidi,
20 elektronidonori ja siirtymämetalliyhdiste saatetaan, usein
liuoksessa, reagoimaan keskenään helposti eristettäväksi
prokatalyyttikompositioiksi. Magnesiumhalogenideja liuotta-
vina elektronidonoreina voidaan mainita esim. alkoholit ja
alifaattiset alkyyliesterit.

25 Kemiallinen modifiointi voidaan suorittaa inertin kantajan
läsnäollessa, jolloin inertille kantajalle kerrostuu vähäki-
teistä magnesiumhalogenidia ja siihen liittynyttä siirtymä-
metalliyhdistettä. Tällöin inertin kantajayhdisteen epäsään-
30 nöllinen rakenne estää magnesiumhalogenidin kiteytymistä,
jolloin magnesiumhalogenidilla on erittäin suuri kyky akti-
voitua siirtymämetalliyhdisteellä.

Tähän viimeksi mainittuun kategoriaan kuuluu GB-2 028 347,
35 joka esittää olefiinin polymerointiin tarkoitettua Ziegler-
katalyytin kantamiseksi tarkoitettua kantoaineseosta, joka
käsittää oleellisesti inertin, epäorgaanisen tai orgaanisen
ensimmäisen komponentin (A) ja magnesiumkloridikomponen-

tin (B), joka on kerrostettu komponentille (A) sellaisen liuottimen liuoksesta, joka on oleellisesti poistettu haihduttamalla. Patenttijulkaisu koskee myös menetelmää sellaisen katalyyttikantoaineseoksen valmistamiseksi, jolla olefiinien polymerointiin tarkoitettu Ziegler-katalyytti tuetaan, jossa impregnoidaan oleellisesti inertti epäorgaaninen tai orgaaninen ensimmäinen komponentti (A) magnesiumkloridin ja liuottimen muodostamalla liuoksella ja sen jälkeen poistetaan liuotin haihduttamalla.

10

GB-julkaisun määrittelemä suoja koskee myös tällaisen kantoaineseoksen yhdistämistä siirtymämetalliyhdisteeseen ja organometalliseen kokatalyyttiin sekä tietenkin niitä homotai kopolymerointimenetelmiä ja tuotteita, jotka on saatu käyttämällä tällaista kantoainetta. Julkaisu suojaa siis kaikki katalyyttisysteemit, joissa oleellisesti inertti epäorgaaninen komponentti impregnoidaan magnesiumkloridin liuoksella ja kuivataan poistamalla liuotin. Oleellisesti inertti epäorgaaninen komponentti voi perustua alumiinioksiidiin, aluminosilikaattiin, piidioksidiin, magnesiumoksidiin, magnesiumkarbonaattiin, magnesiumhydroksidiin, silika-alumiinaan, zeoliittiin tai huokoiseen orgaaniseen kantoaineeseen. Kantoaine voidaan tehdä ja tehdäänkin kaikissa suoritusesimerkeissä inertiksi ennen käyttöä kalsinoinnin avulla. Suoritusesimerkeistä 1, 3 ja 4 ilmenee, että alumiinioksidia ja silika-aluminaa käytettäessä ne on aina kalsinoitu ennen käyttöä. Näillä epäorgaanisilla yhdisteillä on tunnetusti reaktiivisia hydroksyyli ryhmiä, jotka poistuvat vasta korkeissa kalsinointilämpötiloissa.

30

Mainittu GB-patenttijulkaisu kohdistuu siis menetelmään, jonka alussa on pitkäaikainen, energiaa kuluttava ja kallis kalsinointivaihe, mikäli kantajana käytetään piin tai alumiinin epäorgaanisia yhdisteitä tai seoksia.

35

US-patenttijulkaisu 4 467 044 esittää katalyyttikomponenttia olefiinien polymeroimiseksi, joka käsittää piipitoisen kantajan, jossa on magnesiumhalogenidi ja/tai mangaanihalo-

genidi, siirtymämetallihalogenidi ja elektronidonori, ja joka on valmistettu seuraavilla vaiheilla:

- a) päällystetään piidioksidi alkoholin kanssa kompleksoidulla magnesiumhalogenidilla ja/tai mangaanihalogenidilla kantajan muodostamiseksi,
- b) saatetaan kantaja reagoimaan jaksollisen järjestelmän johonkin ryhmistä I-III kuuluvan metallin organometallisen yhdisteen kanssa välituotteen muodostamiseksi,
- c) saatetaan välituote reagoimaan elektronidonorin kanssa välituotekompleksin muodostamiseksi, ja
- d) saatetaan välituotekompleksi reagoimaan nesteen kanssa, joka käsittää siirtymämetallihalogenidin.

Tässä julkaisussa ei ole kiinnitetty huomiota siihen, onko käytetty piidioksidi inerttiä vai ei. Sen sijaan valmistusmenetelmä on hyvin monimutkainen ja sisältää sekä käsittelyn organometallisella yhdisteellä alkoholin poistamiseksi että käsittelyn erillisellä elektronidonorilla välituotekompleksin muodostamiseksi.

- EP-hakemusjulkaisu 296 561 koskee katalyytin valmistusmenetelmää, jossa a) impregnoidaan hyvin huokoista kantoainetta, joka koostuu ainakin 90 painoprosenttisesti alumiinioksidista ja jonka sisäinen huokoisuus on ainakin 0,5 ml/g ja jossa mainittu kantoaine on kalsinoitu lämpötilassa, joka on alueella 100-1000°C, keitettyinä magnesiumkloridin alkoholiliuoksella alkukosteuteen, b) kuivataan inerttiatmosfäärissä lämpötilassa, joka on välillä 80-230°C, c) käsitellään mainittu kuiva kantoaine syövyttävällä aineella, joka käsittää halogenidin tai organometallisen yhdisteen, joka pystyy poistamaan jäännösalkoholin, ja d) käsitellään mainittu kantoaine siirtymämetalliyhdisteellä, joka on valittu titaanin halogenideista ja halogeenialkoksidoista.

Tästä julkaisusta ilmenee siis, että valmistusmenetelmän alussa kalsinoidaan alumiinioksidikantaja inertiksi lämmitämällä lämpötilaan 100-1000°C. Siten mainitun EP-hakemus- julkaisun mukainen valmistusmenetelmä, joka perustuu alumiinioksidiin, edellyttää pitkää ja energiaa kuluttavaa kalsinointivaihetta ennen impregnointia, alkoholin poistoa ja siirtymämetalliyhdistekäsittelyä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä, jossa epäorgaaninen kantaja käsitellään magnesiumhalogenidin alkoholiliuoksella siten, että epäorgaanisen kantajan erillistä termistä ja/tai kemiallista esikäsittelyä ei tarvita. Keksinnössä pyritään myös impregnoidun kantajan jatkokäsittelyn yksinkertaistamiseen ennen sen aktivointia siirtymämetalliyhdisteellä. Nämä tavoitteet on nyt saavutettu uudella menetelmällä olefiinien polymerointiin tarkoitettun katalyyttisysteemin kiinteän prokatalyyttikomposition valmistamiseksi, jolle ovat pääasiassa tunnusomaisia ne vaiheet, jotka on esitetty vaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

On siis havaittu, että edellä mainitun tyyppiset tekniikan tason menetelmät ovat ratkaisevasti yksinkertaistettavissa saattamalla ensin hydroksyylipitoinen piidioksidi, magnesiumhalogenidi ja alkoholi kosketukseen toistensa kanssa ja kuivaamalla siten saatu seos. Sen jälkeen kuivattu seos käsitellään alkoholin kanssa reagoivalla yhdisteellä ja lopuksi käsitelty seos saatetaan reagoimaan siirtymämetalliyhdisteen kanssa.

Keksinnössä kantajana voidaan käyttää mitä tahansa hydroksyylipittoista piidioksidia, mutta koska käsittelemätön silika jo sisältää hydroksyyliiryhmiä, on sen käyttäminen edullisinta. Käsittelemättömän silikan käytön ansiosta säästytään ylimääräisiltä hydroksyyliiryhmiä poistavilta kalsinointi- ja/tai reagointivaiheilta.

35

Magnesiumhalogenidi on edullisesti magnesiumdikloridi ja edullisimmin kuiva magnesiumdikloridi. Tämä ainekomponentti, joka kerrostetaan hydroksyylipittoiselle piidioksidille, on

luonnollinen valinta, sillä se on tunnetusti tehokkaasti aktivoitavissa siirtymämetalliyhdisteellä.

Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa käytettävä alkoholi on edullisesti alifaattinen C_1 - C_6 -alkoholi, mieluummin n- tai i-propanoli. Käytettävältä alkoholilta edellytetään, että se muodostaa magnesiumhalogenidin kanssa liuoksen tai lietteen, joka imeytyy hydroksyyliipitoiseen piidioksidiin. Edullista on myös, että alkoholi muodostaa magnesiumhalogenidin kanssa kompleksin, joka paremmin sopii päällystettyjen piidioksidihiukkasten aktivointiin siirtymämetalliyhdisteellä.

Esillä olevan keksinnön ensimmäisessä vaiheessa a) hydroksyyliipitoinen piidioksidi, magnesiumhalogenidi ja alkoholi saatetaan kosketukseen toistensa kanssa.

Erään suoritusmuodon mukaan tämä tapahtuu lisäämällä alkoholi hydroksyyliipitoiseen piidioksidin ja magnesiumhalogenidin kuivaseokseen ja sekoittamalla sekä lämmittämällä seos. Erään toisen suoritusmuodon mukaan vaihe a) suoritetaan liuottamalla magnesiumhalogenidi alkoholiin ja johtamalla saatu liuos hydroksyyliipitoisen piidioksidin päälle. Kolmannen suoritusmuodon mukaan magnesiumhalogenidin ja alkoholin muodostama kiinteä kompleksi sulatetaan nesteeksi, joka sitten imeytetään hydroksidipitoiseen piidioksidiin.

Vaihe a) suoritetaan edullisesti siten, että painosuhte $SiO_2/MgCl_2$ on noin 2,5 ja moolisuhte $ROH/MgCl_2$ on välillä 1-4, edullisesti välillä 2-3. Vaihe a) kestää yleensä 1-10 h, edullisesti 1 h, ja sen lämpötila on yleensä noin 20-100°C, edullisesti 80-95°C.

Vaiheen a) lopussa voidaan ennen kuivausta lisätä seokseen liuotinta, kuten hiilivetyä. Vaiheen lopussa suoritettavaa kuivausta jatketaan edullisesti, kunnes noin 9-15 painoprosenttia alkuperäisestä alkoholimäärästä on jäljellä.

- Seuraavassa vaiheessa b) vaiheesta a) saatu kuivattu seos käsitellään alkoholin kanssa reagoivalla yhdisteellä. Jotta reaktio ei olisi liian kiivas, voidaan kantaja jäähdyttää esimerkiksi 0°C:een tai lisätä alkoholin kanssa reagoiva
- 5 yhdiste vähitellen. Alkoholin kanssa reagoiva yhdiste on edullisesti alumiinialkyyli, alumiinialkyylikloridi, muun metallin alkyyli tai piin kloridi, alkyylidikloridi tai alkyyliisilatsaani. Kaikkein edullisin alkoholin kanssa reagoiva yhdiste on trialkyyialumiini, erityisesti trietyylialumiini.
- 10 ni. Eritoten organometalliyhdisteiden etuna on se, että niitä voidaan käyttää stökiometrisesti alkoholin suhteen ja että saadulla katalyyttikompositiolla on hyvä vetyherkkyys.
- 15 Vaiheen b) moolisuhde alkoholin kanssa reagoivan aineen ja alkoholin välillä on edullisesti 0,5-1,0, erityisesti noin 0,7. Alkoholin reagoittaminen kestää yleensä 0,5-2 h ja lämpötila on yleensä noin 30-50°C.
- 20 Käsittelyn jälkeen joko poistetaan liuotin yksinkertaisesti haihuttamalla, jolloin ei synny haitallisia jätteitä, vaan liuotin voidaan käyttää uudelleen, tai seos jätetään samaan liuokseen. Alkoholin reagoittamisvaiheen b) jälkeen tarvitaan vain pieni määrä siirtymämetalliyhdistettä katalyyttikomponentin saattamiseksi aktiiviseksi katalyyttiksi.
- 25
- Lopuksi kuivattu ja alkoholin kanssa reagoivalla yhdisteellä käsitelty seos saatetaan vaiheessa c) reagoimaan siirtymämetalliyhdisteen kanssa. Siirtymämetalliyhdiste on titaanihalogenidi, kuten titaanitetrakloridi, tai titaanialkoksihalogenidi, kuten $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OEt})_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{i-OPr})\text{Cl}_3$, tai niiden seos, edullisesti titaanitetrakloridi. Tällöin moolisuhde Mg/Ti on välillä 1-10:1. Aktivointivaihe c) kestää yleensä noin 0,5-8 h ja sen lämpötila on yleensä noin
- 30 30-100°C.
- 35
- Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän kaikissa vaiheissa eli vaiheissa a), b) ja/tai c) voidaan tarvittaessa

käyttää väliaineena liuotinta, kuten nestemäistä hiilivetyä. Näin suoritettu prokatalyyttikomposition valmistus ei välttämättä tarvitse pesu- tai sifonointivaiheita. Tästä syystä menetelmä on erittäin yksinkertainen ja taloudellinen.

5

Keksintö koskee uuden menetelmän lisäksi uutta olefiinien polymerointiin tarkoitettua katalyyttisysteemin prokatalyyttikompositiota. Prokatalyyttikompositiolle on pääasiassa tunnusomaista se, mitä sanotaan itsenäisen tuotevaatimuksen tunnusmerkkiosassa. Prokatalyyttikompositiolle on edelleen tunnusomaista, että se sisältää magnesiumia 3-7 painoprosenttia, titaania 2-6 painoprosenttia ja alumiinia noin 3-4 painoprosenttia.

10

15

Keksintö koskee myös edellä mainitulla menetelmällä valmistetun prokatalyyttikomposition käyttöä yhdessä kokatalyyttinä toimivan organoalumiiniyhdisteen kanssa olefiinien polymeroimiseen. Kokatalyyttinä voidaan tällöin käyttää Ziegler-Natta -katalyyttisysteemin tyypillisiä kokatalyyttejä, kuten trialkyyli-alumiineja, alkyylialumiinihalogenideja ja alkyylialumiiniseskvihalogenideja.

20

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä ja tuotteella on mm. seuraavat edut:

25

a) prokatalyyttikompositio on tuettu käsittelemättömään silikaan,

30

b) silikaan voidaan imeyttää magnesiumdikloridin ja alifaattisen alkoholin kompleksi, jonka edullinen moolisuhde ROH/-MgCl₂ on vähintään 2-3, jolloin kompleksi voidaan imeyttää joko hiilivetyliuoksena, alkoholiliuoksena tai sellaisenaan sulatteena,

35

c) alkoholi voidaan käsitellä stökiometrisesti tai pienellä ylimäärällä sen kanssa reagoivalla aineella, joka edullisesti on alumiinialkyyliä,

- d) aktivointi siirtymämetalliyhdysteellä vaatii hyvin pienen siirtymämetalliyhdisteyleimäärän (pätee erityisesti titaani-tetrakloridiin), ts. kalliin siirtymämetalliyhdisteen kuluk-
ki on pieni,
- 5 e) valmistus voidaan suorittaa ilman pesu- tai sifonointi-
vaiheita,
- f) yhdistämällä menetelmällä saatu prokatalyyttikompositio
10 organoalumiiniyhdisteeseen, kuten alumiinialkyyliin, ja
käyttämällä niitä yhdessä eteenin homo- tai kopolymeerien
valmistukseen, saadaan hyvin yksinkertaisella katalyytin
valmistustavalla seuraavat edut:
- 15 i) korkea aktiivisuus
ii) hallittu morfologia
iii) hyvä vetyvastaanottavuus nimenomaan korkean sulaindek-
sin omaavien HDPE-laatujen valmistamiseksi.
- 20 Seuraavassa esitetään muutama suoritusesimerkki, joiden
tarkoituksena on pelkästään valaista esillä olevaa keksin-
töä.
- 25 ESIMERKIT
- Esimerkki 1
- 1,0 g oleellisesti käsittelemätöntä silikaa (Davison 955)
ja 0,4 g vedetöntä $MgCl_2$ (4 mmol) punnitaan septumipulloon
30 ja typetetään. Pulloon lisätään 1,2 ml i-PrOH (16 mmol) ja
lämmitetään 80°C:n lämpötilaan 1,5 tunnin ajaksi, lisätään
10 ml kuivaa n-heptaania ja sekoitetaan 2 tunnin ajan.
Lopuksi imeytetty kantaja kuivataan haihduttamalla liuot-
timet pois. Saadussa kantajassa on Mg 6,4 % ja i-PrOH 13,6 %.
- 35 Se lietetään 10 ml:aan heptaania, lisätään 2,6 ml 10 % TEA-
(trietyylialumiini)liuosta (TEA 1,4 mmol, TEA/i-PrOH = 0,7)
ja sekoitetaan tunnin ajan 40°C:n lämmössä. Lieke jäähdyte-
tään huoneen lämpötilaan ja lisätään 0,06 ml $TiCl_4$.

(0,5 mmol), sekoitetaan puoli tuntia 60°C:n lämpötilassa. Lopuksi saatu tuote kuivataan, saadaan 1,1 g katalyyttikompositiota, jossa on Mg 4,3 %, Ti 5,0 % ja Al 3,3 %.

5 Esimerkki 2

1,0 g silikaa (Davison 955), 0,4 g vedetöntä $MgCl_2$ ja 1,2 ml n-PrOH punnitaan huoneilmassa septumipulloon, lisätään 10 ml heptaa ja sekoitetaan 90 minuuttia 80°C:n lämpötilassa. Seuraavaksi saatu seos kuivataan typpivirrassa 80°C:n lämpötilassa. Saatu imeytetty kantaja lietetään 10 ml:aan heptaa-
10 nia, lisätään 2,1 ml 10 % TEA-liuosta ja lämmitetään 40°C:ssa. Seuraavaksi liuokseen lisätään 0,05 ml $TiCl_4$, ja lopuksi kuivataan 100°C:ssa. Saadaan 0,77 g prokatalyyttikompositiota, jossa on Mg 3,7 %, Ti 2,8 % ja Al 3,4 %.

15

Esimerkki 3

Valmistetaan ensin imeytettyä kantajaa erikseen seuraavasti:
25 g silikaa (Davison 955) ja 10 g vedetöntä $MgCl_2$ punnitaan
ilmassa 500 ml kolviin. Lisätään yhteensä 350 ml i-PrOH ja
20 lämmitetään 8 tunnin ajan 80-95°C:n lämpötilassa. Annetaan
sekoittua yön yli, ja kuivataan seuraavana päivänä n.
100°C:n lämpötilassa.

1,0 g edellä mainitulla tavalla valmistettua imeytettyä
25 kantajaa (sis. Mg 6,4 % ja i-PrOH 13,5 %) lietetään septumi-
pullossa 10 ml:aan heptaa. Seosta reagoitetaan 2,8 ml:lla
10 % TEA-liuosta 1,5 tunnin ajan 40-50°C:n lämpötilassa.
Lopuksi liuokseen lisätään 0,06 ml $TiCl_4$, sekoitetaan tunnin
ajan 70°C:n lämpötilassa ja kuivataan n. 100°C:n lämmössä
30 typpivirrassa. Saadaan 0,95 g prokatalyyttikompositiota,
jossa on Mg 5,7 %, Ti 2,7 % ja Al 3,4 %.

Testipolymerointi

Eteenin testipolymerointi suoritettiin esimerkeille seuraa-
35 valla tavalla: 3 l autoklaaviin panostettiin 1,8 l isobutaa-
nia, joka oli puhdistettu hapen- ja kosteudenpoistajilla.
20-50 mg prokatalyyttikompositiota syötettiin reaktoriin
yhdessä alumiinialkyylin (TEA, Al/Ti = 25-75) kanssa. Lämpö-

tila nostettiin 95°C:een. 0,5 l tilavuinen paineastia eli pommi paineistettiin 5 baariin vedyllä ja syötettiin reaktoriin yhdessä eteenin kanssa, kunnes kokonaispaine oli 28 baaria. Polymeroitiin tunnin ajan ja kokonaispaine pidettiin vakiona eteenisyötön avulla.

Polymerointitulokset

Edellä mainittujen esimerkkien mukaisten katalyyttikomponenttien polymerointitulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Polymerointitulokset

	Esim. kat.	Saanto	Akt.		MI(21,6)	MFR	BD	
15	mg	g PE	g/g kat	g/g Ti				
	1	28	307	10 964	219 000	30,6	30,4	0,38
	2	35	316	9 057	322 000	46,2	30,8	0,38
20	3	28	286	10 214	378 000	57,8	32,1	0,37

MI = sulaindeksi, ASTM D 1238, condition 190°C/21,6 kg

MFR = sulavirtaussuhde, sulaindeksi 21,6 kg ja 2,16 kg

BD = irtotiheys (bulk density), g/ml

Vertailuesimerkissä verrattiin eo. keksintöä ja US-patenttijulkaisua 4 467 044. 3,3 g $MgCl_2$ ja 30 ml vedetöntä etanolia sekoitettiin keskenään sekoittajalla varustetussa kolmitie-kolvissa huoneenlämmössä. Seos siirrettiin toiseen kolviin, jossa oli 4,0 g silikaa (Davison 955). Seos kuivattiin typ-pivirralla ensin huoneenlämmössä ja sitten lämmöllä (90°C). Saatiin 13,8 g kantajaa, jossa oli analyysin mukaan Mg 4,6 p-% ja EtOH 52,2 %. Tämä vastaa etanoli: $MgCl_2$ -suhdetta 6,7:1.

3,55 g tätä kantajaa lisättiin sekoittajalla varustettuun kolmikaulakolviin ja lisättiin 30 ml heptania inertti-

olosuhteissa, so. käyttäen typpi-atmosfääriä ja kuivattuja liuottimia. Seos lämmitettiin 100°C:een ja lisättiin 30 ml 25 % TEA-liuosta heptaanissa. Tapahtui voimakasta kaasunkehitystä. Sekoitettiin 2 tunnin ajan ja jäähdytettiin

5 20°C:een. Liuos sifonoitiin pois, ja tuote pestiin 4 kertaa 15 ml:lla heptaania. Kuivauksen jälkeen saatiin 1,7 g väli-

tuotetta.

1,0 g tätä väli tuotetta lietettiin kolmikaulakolvissa 10

10 ml:aan heptaania, minkä jälkeen lisättiin 16 ml TiCl_4 . Lämmitettiin 100°C:n lämpötilaan 2 tunnin ajaksi. Tumman viinipunainen tuote jäähdytettiin ja pestiin 4 kertaa 15 ml:lla heptaania. Sifonoitiin liuotin pois ja kuivattiin. Saatiin 1,8 g tuotetta, jossa oli Mg 4,9 %, Ti 14,1 % ja Cl

15 54,8 %.

Testipolymerointi hakemuksen mukaisissa olosuhteissa (IBU 271) antoi aktiivisuudeksi 3,2 kg PE/g kat, MI(21,6) oli 7,0 ja MFR(21/2) oli 41,6 ja irtotiheys 260.

20

Taulukoissa 2 ja 3 on verrattu tämän katalyytin valmistusmenetelmää, metallipitoisuuksia ja polymerointitulosta keksinnön esimerkin tuloksiin.

25 Taulukko 2

Valmistusmenetelmien vertailu keksinnön ja US 4 467 044 välillä

	Keksintö	US-4 467 044
30 Painosuhde $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$	2,5	1,2
Moolisuhde ROH/MgCl_2	2-3	n. 6
Moolisuhde TEA/ROH	0,7	0,8
Painosuhde $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	n. 0,25	n. 43

35 Taulukosta havaitaan, että esitetyssä vertailuesimerkissä MgCl_2 :ta käytetään melkein yhtä paljon kuin silikaa. Koska silikan tehtävänä on toimia kantajana, jonka päälle MgCl_2 kerrostetaan, johtaa ylimäärän käyttö siihen, että suuri osa

MgCl₂:sta ei sitoudu silikaan. Keksinnön mukaista suhdetta käytettäessä MgCl₂ sitoutuu silikaan. Edelleen, alkoholia käytetään paljon enemmän vertailuesimerkissä. Tällöin tarvittavan TEA:n määrä kasvaa, koska moolisuhde TEA/ROH on

5 suunnilleen sama kummassakin tapauksessa. Huomattava ero on titanoinnissa: keksinnössä käytetään niin pientä määrää TiCl₄:ää, että kaikki sitoutuu katalyyttiin eikä pesuja tarvita. Vertailuesimerkissä käytetään huomattavaa ylimäärää, jolloin tarvitaan ylimäärän poisto ja pesuvaiheet. Tällöin

10 tuotetaan myös ongelmallista katalyyttijätettä, mikä varsinkin teollisessa valmistuksessa aiheuttaisi ongelmia.

Taulukko 3

Metallipitoisuudet ja polymerointitulokset esimerkille 1 ja

15 vertailuesimerkille (US-4 467 044)

Pat.julk.	Mg	Ti	Cl	Aktiivisuus	MI(21)	MFR	BD
FI 905430/1	4,3	5,0	27,7	10,96	30,6	30,4	0,38
20 US 4 467 044	4,9	14,1	54,8	3,2	7,0	41,6	0,26

Tuloksista nähdään selvästi, ettei ko. vertailuesimerkki millään muotoa vastaa meidän keksintömme katalyyttiä koostumukseltaan eikä suorituskyvyltään.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olefiinipolymerointiin tarkoitettun katalyyttisysteemin kiinteään prokatalyyttikomposition valmistamiseksi, **tunnettu** vaiheista, joissa
- 5 a) hydroksyylipitoinen piidioksidi, magnesiumdikloridi ja alkoholi saatetaan kosketukseen toistensa kanssa ja siten saatu seos kuivataan,
- b) kuivattu seos käsitellään alkoholin kanssa reagoivalla yhdisteellä, ja
- 10 c) käsitelty seos saatetaan reagoimaan titaaniyhdisteen kanssa, jolloin moolisuhde Mg/Ti on välillä 1:1-10:1.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydroksyylipitoinen piidioksidi on oleellisesti
- 15 käsittelemätöntä silikaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että magnesiumhalogenidi on magnesiumdikloridi, edullisesti kuiva magnesiumdikloridi.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkoholi on alifaattinen C₁-C₆-alkoholi, edullisesti n-propanoli.
- 25 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaihe a) suoritetaan lisäämällä alkoholi hydroksyylipitoisen piidioksidin ja magnesiumhalogenidin kuivaseokseen.
- 30 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaihe a) suoritetaan liuottamalla magnesiumhalogenidi alkoholiin ja johtamalla saatu liuos hydroksyylipitoisen piidioksidin päälle.
- 35 7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatetaan magnesiumhalogenidin ja alkoholin muodostama kiinteä kompleksinesteeksi, joka imeytetään hydroksyylipitoiseen piidioksidiin.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen a) painosuhte $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ on n. 2-5.
- 5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moolisuhde ROH/MgCl_2 on välillä 1-4, edullisesti välillä 2-3.
- 10 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaihe a) kestää 1-10 h, edullisesti 1-4 h, ja sen lämpötila on 20-100°C, edullisesti 80-95°C.
- 15 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen a) kuivausta jatketaan, kunnes 9-15 painoprosenttia alkuperäisestä alkoholimäärästä on jäljellä.
- 20 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkoholin kanssa vaiheessa b) reagoiva yhdiste on alumiinialkyyli, alumiinialkyylikloridi, muun metallin alkyyli tai piin kloridi-, alkyylikloridi- tai alkyylidisilatsaaniyhdiste.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkoholin kanssa reagoiva yhdiste on trialkyyli-alumiini, edullisesti trietyyli-alumiini.
- 30 14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) moolisuhde alkoholin kanssa reagoivan aineen ja alkoholin välillä on 0,5-1,0, edullisesti n. 0,7.
- 35 15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaihe b) kestää 0,5-2 h ja sen lämpötila on n. 30-50°C.

16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen c) titaaniyhdiste on titaanihalogenidi tai titaaniaalkoksihalogenidi, edullisesti titaanitetrakloridi.

5

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaihe c) kestää n. 0,5-8 h ja sen lämpötila on n. 30-100°C.

10

18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheissa a), b) ja/tai c) käytetään väliaineena hiilivetyä.

15

19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheet a) - c) suoritetaan ilman pesuja tai sifonointeja.

20

20. Olefiinien polymerointiin tarkoitetun katalyyttisysteemin prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että se on valmistettu siten, että

a) hydroksyyliipitoinen piidioksidi, magnesiumdikloridi ja alkoholi saatetaan kosketukseen toistensa kanssa ja siten saatu seos kuivataan,

25

b) kuivattu seos käsitellään alkoholin kanssa reagoivalla yhdisteellä, ja

c) käsitelty seos saatetaan reagoimaan titaaniyhdisteen kanssa, jolloin moolisuhde Mg/Ti on välillä 1:1-10:1.

30

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että se sisältää magnesiumia 3-7 painoprosenttia, titaania 2-6 painoprosenttia ja alumiinia n. 3-4 painoprosenttia.

35

22. Jonkin patenttivaatimuksista 1-19 mukaisella menetelmällä valmistetun tai jonkin patenttivaatimuksista 20 tai 21 mukaisen prokatalyyttikomposition käyttö yhdessä katalyyttinä toimivan organoalumiiniyhdisteen kanssa olefiinien polymeroimiseen.

Patenkrav

1. Förfarande för framställning av en fast prokatalysatorkomposition i ett katalysatorsystem, som är avsett för polymerisation av olefiner, **kännetecknat** av stegen, där
 - 5 a) hydroxylhaltig kiseldioxid, magnesiumdiklorid och en alkohol bringas i kontakt med varandra och den sålunda erhållna blandningen torkas,
 - b) den torkade blandningen behandlas med en förening, som reagerar med alkoholen, och
 - 10 c) den behandlade blandningen omsättes med en titanförening, varvid molförhållandet Mg/Ti är mellan 1:1 - 10:1.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den hydroxylhaltiga kiseldioxiden är väsentligen obehandlad kiseldioxid.
15
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att magnesiumhalogeniden är magnesiumdiklorid, företrädesvis torr magnesiumdiklorid.
20
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, **kännetecknat** av att alkoholen är en alifatisk C₁-C₆-alkohol, företrädesvis n-propanol.
- 25 5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att steget a) utförs genom tillsats av alkoholen till en torr blandning av den hydroxylhaltiga kiseldioxiden och magnesiumhalogeniden.
- 30 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att steget a) utförs genom att lösa magnesiumhalogeniden i alkoholen och mata den erhållna lösningen på den hydroxylhaltiga kiseldioxiden.
- 35 7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att ett fast komplex av magnesiumhalogeniden och alkoholen nedsmältes till en vätska, som upptages i den hydroxylhaltiga kiseldioxiden.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att viktförhållandet $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ i steget a) är cirka 2-5.

5 9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att molförhållandet ROH/MgCl_2 är mellan 1 och 4, företrädesvis mellan 2 och 3.

10 10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att steget a) räcker 1-10 h, företrädesvis 1-4 h, och dess temperatur är 20-100°C, företrädesvis 80-95°C.

15 11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att torkningen i steg a) fortsättes, tills 9-15 vikt-% av den ursprungliga alkoholmängden kvarbliver.

20 12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att den med alkoholen i steg b) reagerande föreningen är en aluminiumalkyl, en aluminiumalkylklorid, en alkyl av en annan metall eller en klorid-, alkylklorid- eller alkylidisilazanförening av kisel.

25 13. Förfarande enligt patentkravet 12, **kännetecknat** av att den med alkoholen reagerande föreningen är ett trialkylaluminium, företrädesvis trietylaluminium.

30 14. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att molförhållandet i steg b) mellan den med alkoholen reagerande föreningen och alkoholen är mellan 0,5 och 1,0, företrädesvis cirka 0,7.

35 15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att steget b) räcker 0,5 - 2 h och dess temperatur är cirka 30-50°C.

16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att titanföreningen i steg c) är en titanhalogenid eller en titanalkoxihalogenid, företrädesvis titantetraklorid.

5

17. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att steget c) dröjer cirka 0,5 - 8 h och dess temperatur är cirka 30-100°C.

10 18. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att i stegen a), b) och/eller c) användes kolväte som medium.

15 19. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att stegen a) - c) utförs utan tvättningar eller sifoneringar.

20. Prokatalysatorkomposition av ett katalysatorsystem, avsedd för polymerisation av olefiner, **kännetecknad** av att
20 den framställdes så, att
a) hydroksylhaltig kiseldioxid, magnesiumdiklorid och alkohol bringas i kontakt med varandra och den sålunda erhållna blandningen torkas,
b) den torkade blandningen behandlas med en förening, som
25 reagerar med alkoholen, och
c) den behandlade blandningen omsättes med en titanförening, varvid molförhållandet Mg/Ti är mellan 1:1 och 10:1.

21. Prokatalysatorkomposition enligt patentkravet 20,
30 **kännetecknad** av att den innehåller 3-7 vikt-% magnesium, 2-6 vikt-% titan och cirka 3-4 vikt-% aluminium.

22. Användning av en prokatalysatorkomposition enligt något av patentkraven 20 eller 21 eller framställd enligt
35 förfarandet i något av patentkraven 1-19 tillsammans med en som kokatalysator verkande organoaluminiumförening för polymerisation av olefiner.