

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 822623 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application 822623

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
C08F 10/02  
C08F 4/64

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.07.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.07.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.02.1983

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

30.07.1981 FR 81/14,813

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Societe Chimique des Charbonnages C.D.F.,** Tour Aurore, Place des Reflets, 92080 Paris la Defence, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Brasseur, Genevieve Le,** TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Boco IP Oy Ab,** Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

**Homogeeninen katalysaattori, jossa on siirtymämetallia ja magneesiumia, menetelmä sen valmistamiseksi sekä käyttö eteenin polymeroinnissa.**

**Homogen katalysator innehållande en övergångsmetall och magnesium, förfarande för dess framställning, samt dess användning vid etenpolymerisation.**

27

1

Homogeeninen katalysaattori, jossa on siirtymämetallia ja magnesiumia, menetelmä sen valmistamiseksi sekä sen käyttö etyleenin polymeroinnissa

Homogen katalysator innehållande en transitionsmetall och magnesium, förfarande för dess framställning samt dess användning vid polymerisation av etylen

Keksinnön kohteena on katalysaattori olefiinien polymeroimiseksi, sekä menetelmä näiden katalysaattoreiden valmistamiseksi.

FR-patenttijulkaisussa 2 324 652 selitetään polymerointikatalysaattorin valmistamiseksi tarkoitetun kiinteän komponentin valmistus siten, että saatetaan titaaniyhdiste kosketukseen kiinteään halogenointituotteen kanssa, joka saadaan saattamalla orgaaninen happohalogenidi reagoimaan magnesiumalkoholaatin kanssa, jolloin atomisuhde

halogeeni

Mg+Ti

on suurempi kuin 2. Halogenointituote sisältää Lewis-emästä, esim. esterä, joka on muodostettu saattamalla orgaaninen happohalogenidi reagoimaan magnesiumalkoholaatin kanssa. Titaaniyhdiste voidaan lisätä magnesiumyhdisteen ja orgaanisen happohalogenidin välisen reaktion aikana. Atomisuhde Ti/Mg on suurempi kuin 1.

Nyt on todettu, että jos atomisuhde

halogeeni

Mg+Ti

orgaanisen happohalogenidin ja magnesiumalkoholaattia ja siirtymämetallin alkoholaattia sisältävän seoksen reaktion aikana on pienempi kuin 1, jos M/Mg-suhde saadussa katalysaattorissa

on enintään = 0,6, ja jos esteri, joka muodostetaan saattamalla orgaaninen happohalogenidi reagoimaan alkoholaattien seoksen kanssa, poistetaan muodostetusta tuotteesta, on saadulla katalysaattorilla selvästi parantunut aktiviteetti.

Keksinnön kohteena on katalysaattori etyleenin homopolymeroimiseksi ja etyleenin ja  $\alpha$ -olefiinien sekapolymeroimiseksi, joka katalysaattori sisältää vähintään yhtä siirtymämetallia M, joka on periodisen taulukon ryhmien IVA...VIA metalli, magnesiumia Mg ja vähintään yhtä halogeenia X, ja joka tunnetaan siitä, että sen yleisessä kaavassa  $M_nM_g(OR)_{2+4n-m}X_m$ , jossa kaavassa R on alkyyli- radikaali, jossa on 1...4 hiiliatomia, on  $0,05 \leq n \leq 0,6$  ja  $0 < m < n + 1$ .

Siirtymämetallina M voi olla titaani, vanadiini, sirkonium, kromi tai näiden metallien seos. Tässä viimeksi mainitussa tapauksessa indeksi n tarkoittaa eri metalliatomien summaa. Halogeenina X voi olla fluori, kloori, bromi, jodi tai näiden alkuaineiden seos. Tässäkin tapauksessa indeksi m tarkoittaa eri halogeeniatomien summaa.

Siirtymämetalli M valitaan edullisesti titaanin ja vanadiinin parista, ja halogeenina on edullisesti kloori.

Menetelmä keksinnön mukaisen katalysaattorin valmistamiseksi tunnetaan siitä, että

- a) saatetaan magnesiumalkoholaatti  $Mg(OR)_2$  kosketukseen inertissä liuottimessa vähintään yhden siirtymämetallialkoholaatin  $M(OR)_x$ , jossa x on metallin M maksimivalenssi, jolloin alkoholaattien vastaavat määrät ovat sellaiset, että atomisuhde M/Mg on 0,05...0,6, lämpötilassa, joka on rajoissa 20 °C ja inertin liuottimen kiehumapiste, 1...6 tunniksi,
- b) lisätään kohdan a) mukaan saatuun reaktioseokseen 0...30 °C:ssa vähintään yhtä orgaanista happohalogenidia  $R'COX$ , jossa  $R'$  on 1...12 hiiliatomia sisältävä alkyyli- radikaali, sellaisin määrin, että atomisuhde

$$\frac{X}{Mg+M}$$

on pienempi kuin 1,

- c) lämmitetään kohdan b) mukaan saatua reaktioseosta lämpötilassa, joka on rajoissa 30 °C ja inertin liuottimen kiehumapiste niin kauan, että tämän reaktioseoksen nestefaasi ei enää sisällä mitään halogeenia tai siirtymämetallia liuenneena, ja  
d) poistetaan muodostunut alkyyliesteri  $R'COOR$ .

Magnesiumalkoholaatti ja siirtymämetallin alkoholaatti valitaan edullisesti metylaatin, etylaatin, n-propylaatin ja isopropylaatin joukosta. Toisaalta magnesiumalkoholaatin ja toisaalta siirtymämetallin alkoholaatin radikaalit voivat olla samat tai erilaiset. Orgaanisen happohalogenidin  $R'COX$  halogeenina on fluori, kloori, bromi tai jodi, edullisesti kloori.

Inertti liuotin valitaan tyydyttyneiden alifaattisten ja sykloalifaattisten hiilivetyjen, kuten heksaanin, heptaanin, oktaanin ja niiden haarautuneiden tai haarautumattomien syklisten isomeerien joukosta. Tämän liuottimen kiehumapiste on edullisesti korkeampi kuin orgaanisen happohalogenidin ja alkoholaattien seoksen välisen reaktion aikana muodostuneen yhden tai useamman esterin  $R'COOR$  kiehumapiste. Täten tämä esterit tai nämä esterit voidaan poistaa tislaamalla, ja liuotin voidaan pysyttää reaktioväliaineessa.

Orgaaninen happohalogenidi laimennetaan edullisesti liuottimella, esim. kohdassa a) käytetyllä liuottimella ennen lisäämistä alkoholaattien seokseen. Vaihe c) sujuu yleensä loppuun 1...3 tunnissa.

Muodostunut alkyyliesteri voidaan poistaa pesemällä muodostunut tuote liuottimella, tai edullisesti poistaa tislaamalla, tarpeen vaatiessa alennetussa paineessa.

Keksinnön mukaiset katalysaattorit soveltuvat varsin hyvin olefiinien, varsinkin etyleenin polymeroimiseksi, jolloin ne ovat osana katalysaattorijärjestelmässä, joka lisäksi sisältää vähintään yhtä aktivaattoria, joka on periodisen taulukon ryhmiin I...III kuuluva metalli, kuten alumiinin hydridi tai organometallinen yhdiste, sellaisin määrin, että aktivaattorissa olevan metallin ja katalysaattorissa olevan siirtymämetallin atomisuhde on 0,1...100. Aktivaattorit valitaan erikoisesti alumiinitrialkyylien, alumiinihalogenodialkyylien, alkyylisiloksaanien (jotka on selitetty FR-patenttijulkaisussa 2 324 652) ja alkyylialuminoksaanien joukosta.

Katalysaattorit voidaan aktivoida "in situ" polymerontireaktorissa. Ne voidaan myös aktivoida etukäteen. Viimeksi mainituksa tapauksessa aktivointi suoritetaan edullisesti kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa katalysaattori ja aktivaattori saatetaan keskenään kosketukseen alhaisessa lämpötilassa, jolloin yleensä on läsnä liuotinta, kuten tyydyttynyttä alifaattista tai sykloalifaattista hiilivetyä sellaisin määrin, että aktivaattorissa olevan metallin ja katalysaattorissa olevan siirtymämetallin atomisuhde on 0,1...10. Tämän jälkeen saatu tuote edullisesti stabiloidaan tyydyttämättömällä hiilivedyllä, jossa on esim. 6...12 hiiliatomia, moolisuhteessa 1...10 esiaktivoidussa katalysaattorissa olevaan siirtymämetalliin nähden. Toisessa vaiheessa jäljellä oleva aktivaattori lisätään esiaktivoituun katalysaattoriin, joko ennen polymerointia tai polymerointireaktorissa.

Keksinnön kohteena on lopuksi myös keksinnön mukaisten katalysaattorien käyttäminen olefiinien polymeroinnissa. Etyleenin homopolymerointi tai etyleenin ja 3...8 hiiliatomia sisältävän  $\alpha$ -olefiinin sekapolymerointi suoritetaan 20...350 °C:ssa, 0,1...250 MPa paineessa, jolloin läsnä on edellä selitettyä katalysaattorijärjestelmää. Polymerointi tai sekapolymerointi voidaan suorittaa 20...200 °C:ssa ja 0,1...20 MPa paineessa, vähintään 6 hiiliatomia sisältävän inertin nestemäisen hiilivedyn liuottimessa tai suspensiossa.

Polymerointi tai sekapolymerointi voidaan myös suorittaa 180 ...350 °C:ssa ja 40...250 MPa paineessa, jolloin katalyysaattorijärjestelmän keskimääräinen oloaika polymerointireaktorissa on 2...100 sekuntia. Polymerointi tai sekapolymerointi voidaan suorittaa siten, että läsnä on ketjunsiiirtoainetta kuten vetyä enintään 2 mooli-% suuruisena määränä.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

#### Esimerkit 1...5

##### Katalyysaattoreiden valmistus

Reaktorissa, jossa on säädetty lämmitys- ja jäähdytysvälineet ja sekoitin, suspendoidaan 600 ml:aan metyyliisikloheksaania 114 g magnesiumetylaattia ja seuraavassa taulukossa I ilmaistu määrä (grammoina) titaanietylaattia  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Suspensiota keitetään palautustislausta soveltaen 3 tuntia ja sekoittaen. Tämän jälkeen lisätään reaktioseokseen 30 °C:ssa taulukossa I ilmaistu määrä (grammoina) asetyylikloridia, joka on laimennettu sen kolminkertaiseen tilavuuteen metyyliisikloheksaanilla. Reaktiota jatketaan lämmittämällä reaktioseosta 3 tuntia 40 °C:ssa. Liuotinfääsi ei enää sisällä klooria eikä titaania. Muodostunut etyyliasetaatti tislataan ilmanpaineessa ja tämän käsittelyn aikana poistunut metyyliisikloheksaani korvataan lisäämällä tuoretta liuotinta. Täten saadaan hieno suspensio, joka näyttää homogeeniselta kermalta. Tätä suspensiota käytetään sellaisenaan katalyysaattorijärjestelmien valmistamiseksi. Erotetaan näyte ja kuivataan se alkuaineanalyysin suorittamiseksi siten, että voidaan laskea taulukossa I esitetyt indeksit  $n$  ja  $m/n + 1$ .

Taulukko I

| Esim. | Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> , g | CH <sub>3</sub> COCl, g | n    | m/n+1 |
|-------|------------------------------------------------------|-------------------------|------|-------|
| 1     | 122                                                  | 119                     | 0,5  | 0,95  |
| 2     | 122                                                  | 55                      | 0,5  | 0,5   |
| 3     | 68,5                                                 | 51                      | 0,3  | 0,5   |
| 4     | 18,2                                                 | 21                      | 0,08 | 0,25  |
| 5     | 18,2                                                 | 80,5                    | 0,08 | 0,95  |

Esimerkit 6...10

Etyleenin polymerointi alhaisessa paineessa

Esimerkkien 1...5 mukaan saadut katalysaattorit aktivoidaan niiden ollessa valmistussuspensiona reaktioväliaineessa liuoksella, jossa on ekvimoolisena seoksena alumiinitrietyyliä ja alumiiniklooridietyyliä liuottimessa, joka lisätään niin hitaasti, että lämpötila ei nouse yli 35 °C sellaisin määrin, että atomisuhde

$$\frac{\text{Al}}{\text{Ti+Mg}} = 8.$$

Saatu suspensio stabiloidaan 30 °C:ssa hekseenillä moolisuhteessa hekseeni/Ti = 2, ja täten saadaan katalysaattorijärjestelmä.

Lisätään 600 ml tyydyttynyttä C<sub>11</sub>...C<sub>12</sub> hiilivetyfraktiota litran teräsaatoklaavireaktoriin, minkä jälkeen etyleeniä syötetään kyllästyspisteeseen 0,6 MPa:n paineen alaisena, ja ennalta valmistettu katalysaattorijärjestelmä lisätään suspensiomääränä, joka sisältää 0,1 milliatomigrammaa siirtymämetallia. Etyleeni polymeroidaan 200 °C:ssa 1 minuutin aikana ja pysytetään etyleenin vakiopaine 0,6 MPa.

Tämän jälkeen liuos otetaan talteen ja polymeraatti poistetaan suodattamalla huoneenlämmössä. Täten saadaan polyetyleenin katalyyttinen saanto  $Y_C$ , joka on esitetty taulukossa II ja lausuttu suureena g/minuutti/milliatomigrammaa siirtymämetallin etyleenimoolia ja litraa kohden.

#### Taulukko II

| Esimerkki      | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|----------------|------|------|------|------|------|
| Katalysaattori |      |      |      |      |      |
| esimerkki nro  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| $Y_C$          | 1130 | 1150 | 1520 | 2490 | 1600 |

#### Esimerkit 11...15

Etyleenin polymerointi suuressa paineessa

Esimerkkien 1...5 mukaan valmistetut katalysaattorit esiaktivoitetaan suspensiona niiden valmistukseen käytetyssä reaktioväliaineessa liuoksella, jossa on ekvimoolisin määrin alumiinitrietyyliä ja alumiiniklooridietyyliä liuottimessa, joka lisätään hitaasti siten, että lämpötila ei ylitä noin 35 °C, ja sellaisin määrin, että atomisuhde

$$\frac{\text{Al}}{\text{Ti}+\text{Mg}} = 6.$$

Täten saatu suspensio stabiloidaan hekseenillä 30 °C:ssa ja moolisuhteessa hekseeni/Ti = 5, ja täten saadaan katalysaattorijärjestelmä.

Etyleenin jatkuva polymerointi suoritetaan 80 MPa:ssa 0,6 litran autoklaavireaktoria käyttäen 230 °C:ssa, jolloin katalysaattorijärjestelmän dispersiota suihkutetaan sellaisin määrin, että katalysaattorin keskimääräinen oloaika reaktorissa on noin 30 sekuntia. Etyleeniä syötetään 6 kg/h, ja kataly-



saattorijärjestelmän suspensiota syötetään 4 l/h. Polymerointi suoritetaan vedyn ollessa läsnä taulukon III näyttämässä tilavuussuhteessa.

Polyetyleenä saadaan siten, että katalyyttinen saanto  $Y_C$  on taulukon III mukainen, lausuttu kilogrammoina siirtymämetallin milliatomigrammaa kohden. Polyetyleenin painokeskimääräinen molekyylipaino  $M_w$  ja sen lukukeskimääräinen molekyylipaino  $M_n$  mitataan geelipermeaatiokromatografoimalla. Sulaindeksi (MI) mitataan ASTM standardin D 1238-73 mukaan ja lausutaan suureena dg/min. Suhde  $M_w/M_n$  edustaa polydispersiteetti-indeksiä eli molekyylipainojakautumaa.

#### Taulukko III

| Esim. | Katalysaattori-<br>esimerkki nro | H <sub>2</sub> % | Y <sub>C</sub> | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | MI  |
|-------|----------------------------------|------------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----|
| 11    | 1                                | 0,2              | 5,1            | 10800          | 8,5                            | 15  |
| 12    | 2                                | 0,1              | 6,7            | 17000          | 5,5                            | 6,8 |
| 13    | 3                                | 0,1              | 8,6            | 19400          | 5,4                            | 2,9 |
| 14    | 4                                | 0,1              | 15,0           | 22100          | 3,7                            | 9,4 |
| 15    | 5                                | 0,1              | 12,0           | 13600          | 4,6                            | 19  |

#### Esimerkki 16

Etyleenin polymerointi suuren paineen alaisessa monivöhykkeisessä reaktorissa

Etyleenä polymeroidaan jatkuvasti 100 MPa paineen alaisessa lieriömäisessä pystyreaktorissa, jonka tilavuus on 3 litraa, ja joka sisäisesti on jaettu metalliseulojen avulla 3 reaktiovyöhykkeeseen, jotka toimivat eri lämpötiloissa (vyöhyke 1: 200 °C, vyöhyke 2: 230 °C, vyöhyke 3: 280 °C). Katalysaattorijärjestelmää suihkutetaan vyöhykkeeseen 1 konsentraationa 1 milliatomigrammaa titaania litraa kohden ja vyöhykkeeseen 3 konsentraationa 1,5 milliatomigrammaa titaania litraa kohden. Tämä katalysaattorijärjestelmä sisältää esimerkin 1 mukaisissa

olosuhteissa valmistettua katalysaattoria, paitsi että titaanietylaatti on korvattu titaani-isopropylaattilla, joka on esipolymeroitu 1-hekseenillä moolisuhteessa

$$\frac{1\text{-hekseeni}}{\text{Ti}} = 2$$

ja sitten aktivoitu dimetyylietyyliidietyylisiloksalaanilla, jota lisätään sellaisin määrin, että atomisuhde Al/Ti = 3. Polymerointi suoritetaan siten, että läsnä on 10 tilavuus-% propaania.

Täten saadaan polymeraattia sellaisin määrin, että katalyyttinen saanto on 7,2 g/titaanin milliatomigrammaa kohden. Sen ominaisuudet ovat seuraavat

$$\begin{aligned} \text{MI} &= 0,6 \text{ dg/min} & \rho &= 0,950 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Mn} &= 13600 & \text{Mw/Mn} &= 9 \end{aligned}$$

#### Esimerkki 17

Etyleenin ja 1-buteenin sekapolymerointi

Esimerkin 16 mukaisessa reaktorissa sekapolymeroidaan samoissa paineolosuhteissa seosta, jossa on 40 % 1-buteeniä ja 60 % etyleeniä, käyttämällä katalysaattorijärjestelmää, joka on valmistettu esimerkin 2 mukaisesta katalysaattorista ja aktivoitu atomisuhteessa Al/Ti = 8 seoksella, jossa on 1 osa  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ :a  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ :n 3 osaa kohden. Kolmet reaktiovyöhykkeet toimivat lämpötiloissa 210 °C (vyöhyke 1), 170 °C (vyöhyke 2) ja 250 °C (vyöhyke 3). Täten saadaan etyleenin ja 1-buteenin sekapolymeraatti, jonka ominaisuudet ovat seuraavat:

$$\begin{aligned} \text{MI} &= 2,5 \text{ dg/min} & \rho &= 0,930 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Mn} &= 32.800 & \text{Mw/Mn} &= 3,7 \end{aligned}$$

ja katalyyttinen saanto on 10 kg/Ti:n milliatomigrammaa kohden.

Keksinnön mukaisen, varsinkin edellä esitettyjen esimerkkien havainnollistaman polymerointimenetelmän avulla voidaan saada polymeraatteja, joiden tiheys on  $0,91...0,97 \text{ g/cm}^3$  ja sula-indeksi on  $0,2...20 \text{ dg/min}$ .

28

KIV. KÄTT.

# Patenttivaatimukset

1. Katalysaattori etyleenin homopolymeroimiseksi ja etyleenin ja  $\alpha$ -olefiinien sekapolymeroimiseksi, joka katalysaattori sisältää vähintään yhtä siirtymämetallia M, joka on jaksollisen järjestelmän ryhmien IVa...VIa metalli, magnesiumia Mg ja vähintään yhtä halogeenia X, t u n n e t t u siitä, että sen yleinen kaava on  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , jossa kaavassa R on alkyyli-  
liradikaali, jossa on 1...4 hiiliatomia, jolloin  $0,05 \leq n < 0,6$  ja  $0 < m < n+1$ .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetalli M on titaani tai vana-  
diini.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen katalysaattorin valmistamiseksi t u n n e t t u siitä, että perättäisesti

a) saatetaan magnesiumalkoholaatti  $Mg(OR)_2$  kosketukseen inertissä liuottimessa vähintään yhden siirtymämetallialkoholaatin  $M(OR)_x$  kanssa, jossa x on jaksollisen järjestelmän ryhmien IVa...VIa metallin M maksimivalenssi, jolloin alkoholaattien vastaavat määrät ovat sellaiset, että atomisuhde M/Mg on 0,05...0,6, lämpötilassa, joka on rajoissa 20 °C ja inertin liuottimen kiehumapiste, 1...6 tunniksi,

b) lisätään kohdan a) mukaan saatuun reaktioseokseen 0...30 °C:ssa vähintään yhtä orgaanista happohalogenidia  $R'COX$ , jossa  $R'$  on 1...12 hiiliatomia sisältävä alkyyli-  
liradikaali, sellaisin määrin, että atomisuhde

$$\frac{X}{Mg+M}$$

on pienempi kuin 1,

c) lämmitetään kohdan b) mukaan saatua reaktioseosta lämpötilassa, joka on rajoissa 30 °C ja inertin liuottimen kiehumapiste niin kauan, että tämän reaktioseoksen nestefaasi ei enää sisällä mitään halogeenia tai siirtymämetallia liuenneena, ja

d) poistetaan muodostunut alkyyliesteri  $R'COOR$ .

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogeenina X on kloori.

5. Katalysaattorijärjestelmä etyleenin homopolymeroimiseksi ja etyleenin ja  $\alpha$ -olefiinin sekapolymeroimiseksi, joka järjestelmä toisaalta sisältää ainakin yhtä aktivaattoria, joka on alumiinin hydridi tai organometallinen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se käsittää toisaalta katalysaattoria joka sisältää vähintään yhtä siirtymämetallia M, joka on jaksollisen järjestelmän ryhmien IVa...VIa metalli, magnesiumia Mg ja vähintään yhtä halogeenia X, ja jonka yleinen kaava on  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , jossa kaavassa R on alkyyli- radikaali, jossa on 1...4 hiiliatomia,  $0,05 \leq n < 0,6$  ja  $0 < m < n+1$ , jolloin tässä aktivaattorissa olevan metallin ja katalysaattorissa olevan siirtymämetallin atomisuhde on 0,1...100.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen katalysaattorijärjestelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivaattorina on trietyylialumiinin ja klooridietyyli- alumiinin ekvimolaarinen seos.

7. Menetelmä etyleenin polymeroimiseksi tai etyleenin ja 3...8 hiiliatomia sisältävien  $\alpha$ -olefiinien sekapolymeroimiseksi 20...350 °C:ssa ja 0,1...250 MPa:ssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymerointi tai sekapolymerointi suoritetaan siten, että läsnä on katalysaattorijärjestelmää, joka toisaalta sisältää ainakin yhtä aktivaattoria, joka on alumiinin hydridi tai organometallinen yhdiste, toisaalta käsittää katalysaattoria joka sisältää vähintään yhtä siirtymämetallia M, joka on jaksollisen järjestelmän ryhmien IVa...VIa metalli, magnesiumia Mg ja vähintään yhtä halogeenia X, ja jonka yleinen kaava on  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , jossa kaavassa R on alkyyli- radikaali, jossa on 1...4 hiiliatomia,  $0,05 < n < 0,6$  ja  $0 < m < n+1$ , jolloin tässä aktivaattorissa olevan metallin ja katalysaattorissa olevan siirtymämetallin atomisuhde on 0,1...100.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi tai sekapolymerointi suoritetaan 20...200 °C:ssa, 0,1...20 MPa:ssa liuoksena tai suspensiona inertissä nestemäisessä hiilivedyissä, jossa on vähintään 6 hiiliatomia.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi tai sekapolymerointi suoritetaan 180...350 °C:ssa ja 40...250 MPa:ssa, jolloin katalysaattori-järjestelmän keskimääräinen oloaika polymerointireaktorissa on 2...100 sekuntia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi tai sekapolymerointi suoritetaan siten, että läsnä on enintään 2 mooli-% ketjunsiiirtoainetta.

#### Patentkrav

29

1. Katalysator för homopolymerisering av etylen och kopolymerisering av etylen med  $\alpha$ -olefiner, vilken katalysator innehåller minst en transitionsmetall M, som är en metall ur grupperna IVa...VIa i det periodiska systemet, magnesium Mg och minst en halogen X, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har den allmänna formeln  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , där R är en alkylradikal med 1...4 kolatomer, varvid  $0,05 \leq n \leq 0,6$  och  $0 < m < n+1$ .

2. Katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att transitionsmetallen M är titan eller vanadin.

3. Förfarande för framställning av en katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det består i att man successivt

a) bringar ett magnesiumalkoholat  $Mg(OR)_2$  i kontakt i närvaro av ett inert lösningsmedel med minst ett transitionsmetallalkoholat  $M(OR)_x$ , där x är den ur det periodiska systemets

grupper IVa...VIa tagna metallens M maximivalens, varvid de respektive mängderna av vart och ett av alkoholaterna är sådana att atomförhållandet M/Mg är mellan 0,05 och 0,6 vid en temperatur mellan 20 °C och det inerta lösningsmedlets kokpunkt, för en period mellan 1 och 6 timmar,

b) tillsätter reaktionsblandningen som erhållits under stycket a) vid 0...30 °C minst en organisk syrahalogen R'COX, där R' är en alkylradikal med 1...12 kolatomer, i en sådan mängd att atomförhållandet

$$\frac{X}{Mg+M} \text{ är mindre än 1,}$$

c) uppvärmer den i stycket b) erhållna reaktionsblandningen vid en temperatur mellan 30 °C och det inerta lösningsmedlets kokpunkt för en sådan period att vätskefasen i reaktionsblandningen inte mera innehåller vare sig halogen eller transitionsmetall i lösning, och

d) avlägsnar den bildade alkylestern R'COOR.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att halogenen är klor.

5. Katalysatorsystem för homopolymerisering av etylen och kopolymerisering av etylen med  $\alpha$ -olefiner, vilket system å ena sidan innehåller minst en aktivator, som är en hydrid eller en organometallisk förening av aluminium, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar å andra sidan en katalysator som innehåller minst en transitionsmetall M, som är en metall ur grupperna IVa...VIa i det periodiska systemet, magnesium Mg och minst en halogen X, och som har den allmänna formeln  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , där R är en alkylradikal med 1...4 kolatomer, varvid  $0,05 \leq n \leq 0,6$  och  $0 < m < n+1$ , varvid atomförhållandet mellan metallen i aktivatorn och transitionsmetallen i katalysatorn är mellan 0,1 och 100.

6. Katalysatorsystem enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att aktivatorn är en ekvimolär blandning av trietylaluminium och klordietylaluminium.

7. Förfarande för polymerisering av etylen eller kopolymerisering av etylen med  $\alpha$ -olefiner med 3...8 kolatomer vid en temperatur mellan 20 och 350 °C och under ett tryck om 0,1...250 MPa, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeriseringen eller kopolymeriseringen utförs i närvaro av ett katalysatorsystem som å ena sidan innehåller minst en aktivator, som är en hydrid eller organometallisk förening av aluminium, och å andra sidan omfattar en katalysator som innehåller minst en transitionsmetall M, som är en metall ur grupperna IVa...VIa i det periodiska systemet, magnesium Mg och minst en halogen X, och som har den allmänna formeln  $M_nMg(OR)_{2+4n-m}X_m$ , där R är en alkylradikal med 1...4 kolatomer, varvid  $0,05 \leq n \leq 0,6$  och  $0 < m < n+1$ , varvid atomförhållandet mellan metallen i aktivatorn och transitionsmetallen i katalysatorn är mellan 0,1 och 100.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeriseringen eller kopolymeriseringen utförs vid en temperatur mellan 20 och 200 °C under ett tryck om 0,1...20 MPa och i lösning eller i suspension i ett inert vätskeformigt kolväte med minst 6 kolatomer.

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeriseringen eller kopolymeriseringen utförs vid en temperatur mellan 180 och 350 °C och under ett tryck om 40...250 MPa, varvid medeluppehållstiden för katalysatorsystemet i polymeriseringsreaktorn är mellan 2 och 100 sekunder.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeriseringen eller kopolymeriseringen utförs i närvaro av upp till 2 mol kedjetransfermedel.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,  
utläggnings- och patentskrifter:

FI \_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

DE H 2 350 739 CO8F 11/02

DK \_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

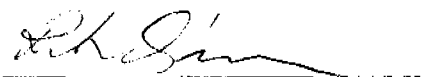
US P 4 115 319 CO8F 4/64  
P 4 218 339 CO8F 4/64

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'R. H. J. van', written over a horizontal line.

Allekirjoitus