

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 781634 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 781634

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.05.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.05.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.11.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

25.05.1977 US 800586

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • National Petro Chemicals Corporation**, 90 Park Avenue New York, N.Y., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Rekers, Louis Joseph**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

**2 • Katzen, Stanley Julius**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Menetelmä hartsin virtausominaisuuksien säätämiseksi ja katalysaattori sitä varten**

**Förfarande för reglering av strömningsegenskaperna av harts och katalysator för detta**

National Petro Chemicals Corporation, 99 Park Avenue, New York, N.Y.  
Yhdysvallat

Menetelmä hartsin virtausominaisuuksien säätämiseksi ja kataly-  
saattori sitä varten - Förfarande för reglering av strömnings-  
egenskaperna av harts och katalysator för detta

Tämä keksintö koskee tiettyjen polyolefiinihartsien, eri-  
tyisesti yhdessä reaktorissa valmistettavien muottiin puhalluksen  
hartsien valmistusta, ja aivan erityisesti katalyyttistä menetel-  
mää säädetyt ominaisuudet, esim. erilaisen sulan virtausominaisuu-  
den omaavien polyeteenihartsien selektiiviseksi valmistamiseksi.

Valetut esineet, ja erityisesti muottiin puhalletut raken-  
teet, kuten pullot, muodostetaan tavallisesti 1-olefiinien poly-  
meereistä, kuten polyeteenistä. Tietyn polymeeriseoksen kaupalli-  
selle hyväksikäytölle on tärkeää, että jalostetulla tuotteella,  
kuten pullolla, on ominaisuuksien optimi tasapaino, mukaan lukien  
esimerkiksi hyväksyttävä jännitysmurtolujuus ja taivutusjäykkyys.  
Lisäksi myötävaikuttavassa mielessä on tarpeen, että polymeerillä  
on sopiva käsiteltävyys, so. tyydyttävä virtauskäyttäytyminen vir-

taamisen aikana ja muodon muuttuminen valmistuksen aikana. Vaikka polymeerisulien viskoosiuselastinen käyttäytyminen on ollut huomattavan tutkimisen kohteena, ei ole osoittautunut mahdolliseksi siirtää valmistuksen aikaista käyttäytymistä lopullisen käytön esineille sellaisella tavalla, että selektiivisesti määritettäisiin polymeroinnin ja erityisesti katalysaattorin vaatimukset. Lisäksi, kuten kaikissa tapauksissa, täytyy katalysaattorin käyttäytymistä tarkastella ottaen huomioon myös tehokkuus tai tuottavuus ja stabiilisuus havaittavana aikana.

Kromiyhdisteiden käyttö olefiinien polymeroinnissa on hyvin tunnettua. US-patenttijulkaisut numerot 2 825 721 ja 2 951 816 kuvaavat  $\text{CrO}_3$ :n käyttöä, joka yhdiste on epäorgaanisen materiaalin, kuten piidioksidin, alumiinioksidin tai piidioksidin ja alumiinioksidin yhdistelmien kannattamana ja aktivoitu kuumentamalla kohotetuissa lämpötiloissa olefiinien polymeroimiseksi. Kun näitä katalysaattoriseoksia käytetään erilaisissa polymerointimenetelmissä, kuten hyvin tunnetussa hiukkasmuotoa käytettävässä menetelmässä, niin valmistetut hartsit, vaikkakin ovat käyttökelpoisia monissa sovellutuksissa, ovat epätyytyttäviä toisissa tietyissä ominaisuuksissa, kuten sulaindeksissä, olevan puutteellisuuden vuoksi.

Tunnetaan parannettuja kromiin perustuvia kannattimella olevia katalysaattoreita, erityisesti ne, jotka kuvataan ja ovat vaatimusten kohteena US-patenttijulkaisuissa 3 984 351 ja 3 985 676. Sellaiset katalysaattorit mahdollistavat parantuneet virtausominaisuudet ja leikkausvastuksen omaavien hartsien valmistuksen, mutta on havaittu vaikeaksi käyttää niitä kaupallisessa mittakavassa ilman tuotteen lajittumista tai hartsin sekoittamista muihin hartseihin tuotetun polymeerin virtausominaisuuksien vaihtelun vuoksi liittyen polymeerin käyttöön valmistuksessa ja erityisesti muotiin puhalluksessa, esim. paineakku- tai paineakku-mäntä -laitteistossa (accumulator ram equipment).

Tämän ilmiön tutkiminen hyväksikäyttäen nykyään klassisia hartsin leikkausvastuksen mittauksia (HLMI/MI-arvot, jotka määritetään standardin ASTM-D-1238, olosuhteet F/E mukaan), ei osoittanut mitään ilmeistä syytä näiden hartsien tunnusmerkilliselle käyttäytymiselle valmistuslaitteistossa. Kokeelliset tutkimukset viit-

tasivat siihen, että tarvittiin tarkempaa viskositeetin analyysiä erottamaan ne hartsin ehdokkaat, jotka on muokattu antamaan lyhentyneet jakson ajat tai muutoin parantunut käyttäytyminen valitussa muottiin puhalluksen laitteistossa. On havaittu, että sellainen määrittäminen voidaan tehdä käyttäen viskositeettisuhdetta  $\text{Eta}_1/\text{Eta}_{1000}$ , laajentaen peittynyttä aluetta ja nimenomaan mukaan lukien alue  $1-1000 \text{ s}^{-1}$ . Nämä arvot antavat käyttöön lopullisen käytön kriittillisen käyttäytymisen vertailtavissa olevan mittauksen, kuten täydellisemmin kuvataan jäljempänä, ja mahdollistavat hartsiehdokkaiden valitsemisen, jotka hartsit on erityisesti muokattu käytettäväksi sellaisessa muottiin puhalluksen laitteistossa, kuten edellä mainittu paineakku- tai paineakku-mäntä -laitteisto.

Tietyn kromilla katalysoidun hartsin muuntelun lisätutkiminen tähän viskositeetin suhteen ominaispiirteeseen kohdistuen mahdollisti toivotut ominaisuudet omaavien hartsien valvotulle tuotannolle kriittillisten valmistuksen tekijöiden yksilöinnin.

Manyik et al. kuvaa US-patenttijulkaisuissa 3 231 550 ja 3 242 099 poly(hydrokarbyyli-alumiinioksideita), jotka on valmistettu veden reaktiolla orgaanisen hydrokarbyyli-alumiiniyhdisteen kanssa ja jotka puolestaan saatetaan reagoimaan transitiometallin, esim. kromin yhdisteiden kanssa, ja joita käytetään olefiinin polymeroinnin katalysaattoreina.

Shida et al. esittää US-patenttijulkaisussa 3 882 096 eteenikatalysaattorin, joka muodostuu kromioksidilla kyllästetystä kantanaineesta ja veden ja titaatin alkyyliesterin reaktiotuotteesta, ja on aktivoitu lämmöllä.

Long osoittaa US-patenttijulkaisussa 3 152 105  $\alpha$ -olefiinikatalysaattorin, joka muodostuu kromin karboksyylihapposuolasta, vedestä ja orgaanisesta alumiiniyhdisteestä.

Katalyyttisen aktiviteetin vuoksi silikageelissä olevia muunnelmia esitetään artikkelissa Burwell, Chemtech., s. 370-377 (1974), ja Peri, J. Cat. 41, sp. 227-239 (1976). Kumpikaan näistä tekniikan tason mukaisista asiakirjoista ei viittaa hartsin virtausominaisuuksien säätöön polymeroitaessa 1-olefiineja käyttäen kannattimella olevaa, lämmön avulla aktivoitua kromikatalysaattoria.

On havaittu, että kannattimella olevalle katalysaattorille saostetun alumiinisisällön määrä ja tyyppi säättää kriittillisesti katalysaattorin ominaisuuksia, ja alumiinisisältöä voidaan käyttää kromikatalysaattoriseoksessa suorana keinona selektiivisen hartsin tuotannon saavuttamiseksi säädetyssä 1-olefiinin polymeroinnissa. Samat vaikutukset voidaan saavuttaa epäsuorasti aikaansaamalla ja ylläpitämällä veden määrätty suhde alumiiniyhdisteeseen katalysaattorin valmistuksen aikana.

Lyhyesti sanoen keksintö heijastaa sitä havaintoa, että hartsin ominaisuuden vaihtelut voidaan johtaa katalysaattorin valmistuksen kuluessa läsnäolevaan vesisysteemiin tai kosteusmäärään. Silikageelin ja muiden epäorgaanisten katalysaattorin kannattimien tiedetään olevan aktiivisia absorbentteja ja ne helposti ottavat huomattavia vesimääriä. (Kun vähemmän kuin 0,5 % vettä sisältävää kuivattua silikageeliä yksinkertaisesti kaadetaan 30,5 cm paksun ilmakerroksen läpi, jonka lämpötila on 26,7°C ja suhteellinen kosteus 50 %, kosteuspitoisuus nousee 2 %:iin.) Niiden jättämistä alttiiksi kostealle atmosfäärille valvotaan niin muodoin tavanomaisesti käsiteltäessä, ja absorboituneen veden pitoisuus on tavallisesti sellaisten alhaisten rajojen sisällä, so. muutama paino-%, jotta ei muodostettaisi seoksessa huomattavaa tekijää. Kuitenkin sellaiset käsittelymenettelyt, kuten on tavanomaisesti käytetty, mahdollistavat huomattavan vaihtelun alueen sisällä.

Tavallista käyttöä varten tarkoitettujen hartsin valmistuksessa sellainen kosteuden vaihtelu katalysaattorin valmistuksen seoksessa ei näytä mitään merkityksellistä erilaistumista hartsin käyttäytymisessä. Kuitenkin nyt havaittiin, että tähän asti huomamattomat erot hartsin virtausominaisuuksissa voivat tulla tärkeiksi tehokkuudelle tietyissä kriittillisissä lopullisissa käytöissä, kuten esim. pullojen muottiin puhallus käyttäen paineakku-mäntä -laitteistoa. Yllättävästi havaittiin, että sellaiset hartsin vaihtelut ovat jäljitettävissä ja niitä voidaan säätää katalysaattorin valmistuksen seoksen kosteuspitoisuudella.

Vaikka ei haluta olla olennaisesti hypoteettisen järkeilyn sitoma, tällä hetkellä uskotaan, että uusien katalysaattoriseosten selektiivinen käyttäytyminen voidaan lukea aktivoidun katalysaattorin pinnan morfologian tai stereorakenteen ansioksi liittyen

säädetyin hydrolyysin in situ muodostamiin alumiinilajeihin. Tämä merkitsee, että koostumuksen muunnosten sarjan uskotaan olevan tuloksena seoksen jäännöskosteuden kanssa tapahtuvista hydrolyysi-reaktioista, jotka muunnokset ovat alumiinin sisältävien molekyylin osien vaihtelevien avaruusrakenteiden alueella, ja vaikuttavat yksittäisesti pysyvästi ja selektiivisesti säätävän polymerointikäyttäytymistä lämmöllä aktivoitaessa. Niinpä voidaan tuottaa selektiivisesti ja säädettävästi hartsin ominaisuuksien vaihtelualue säätämällä katalysaattorin valmistuksessa käytettyjen veden ja alumiinin määriä.

Tämän keksinnön mukaan valmistetaan katalysaattori, joka käsittää säädetyissä kosteusolosuhteissa pidetyn epäorgaanisen oksidia olevan kannatinaineen. Alumiinilla käsitelty kannatinaineet voidaan aktivoida kuumentamalla ei-pelkistävässä, esim. happea sisältävässä atmosfäärissä lämpötilassa, joka on noin 93°C:sta kannatinmateriaalin hajoamislämpötilaan saakka, ja käyttää hyväksi suoraan hydraus- tai krakkauskatalysaattorina, esim. heksaanin isomeroinnissa, aktiviteetin, selektiivisyyden, stabiilisuuden ja hankauslujuuden ollessa erinomainen. Niinpä sellaisia materiaaleja voidaan käyttää kannatinaineina muiden katalyyttisten edistäjien kanssa lukuisissa katalysoiduissa reaktioissa tai käyttää suoraan isomerointiin, reformoimiseen, krakkaamiseen, polymerointiin, alkylointiin, dealkylointiin, hydraukseen, dehydraukseen tai hydrokrakkausreaktioihin.

Kannatinaine päällystetään edullisesti alumiiniyhdisteellä ja käsitellään myös katalyyttisellä aineella, joka on kromista, koboltista, nikkelistä, vanadiinista, molybdeenistä ja volframista tai näiden soksista muodostuvasta ryhmästä valitun metallin yhdiste ja edullisimmin kromia sisältävä yhdiste, erityisesti kromioksidi, tai edellä mainitun US-patenttijulkaisun 3 985 676 mukainen orgaanisen fosforyylin ja kromin reaktiotuote.

Tämän keksinnön parhaana pidetyssä toteutusmuodossa orgaanisen fosforyylin ja kromin reaktiotuote saostetaan suuren pinta-alan omaavalle silikageelille, jolla on säädetty vesipitoisuus, veteen nähden reaktiivisen alumiiniyhdisteen kanssa, ja näin valmistettu katalysaattorin välituote aktivoidaan lämmön avulla käyttöä varten.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia kannatinaineita ovat ne, joita tavallisesti käytetään olefiinien polymeroinnin kannattimella olevissa kromikatalysaattoreissa, kuten esim. US-patenttijulkaisussa n:o 2 852 721 esitetyt. Nämä kannatinaineet ovat tyypillisesti epäorgaanisia oksideita, jotka muodostuvat piidioksidista, alumiinioksidista, piidioksidi-alumiinioksidiseoksista, thoriumoksidista, zirkoniumoksidista ja vertailukelpoisista oksideista, jotka ovat huokoisia, omaavat keskimääräisen pinta-alan ja pinnalla hydroksyyliiryhmiä. Edullisina pidettyjä kannatinaineita ovat piidioksidin kserogeelit tai tärkeimpänä aineosana piidioksidia sisältävät kserogeelit. Erityisen edullisina pidettyjä piidioksidin kserogeelejä ovat US-patenttijulkaisuissa n:ot 3 652 214 - 3 652 216 kuvatut, joilla piidioksidin kserogeeleillä on pinta-ala alueella  $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokostilavuus yli noin  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ , huokostilavuuden pääosan muodostuessa huokosista, joiden halkaisijat ovat alueella  $300-600 \text{ Å}$ .

Sellaiset kannatinaineet toimitetaan säännöstellyn vesipitoisuuden ollessa 15-25 paino-% sakka perustuen kannatinaineen painoon, edullisesti 0,25 - 6,0 paino-%. Kannatinmateriaali voidaan kuivata tai kostuttaa, kuten antamalla tasapainottua atmosfääriin kanssa, haluttuun vesipitoisuuteen saakka. Yleensä paljon yli 3,5 paino-% olevilla vesipitoisuuksilla on vähän lisävaikutusta saavutettuihin tuloksiin alhaisilla alumiinipitoisuuksilla, esim. 3,7 % ja niin muodoin alempia pitoisuuksia pidetään parempana seoksen paremmaksi valvomiseksi. Korkeammat veden pitoisuudet voivat olla tarpeen korkeammilla alumiinipitoisuuksilla, esim. 10 %. Optimitulokset, so. kohonnut herkkyyks hartsin erilaistumisessa, varmistetaan säädeltäessä veden pitoisuutta rajan  $0,25 - 6,0 \pm 0,15$  paino-% sisällä edullisena pidetyille silikageelille.

Tässä käytetty alumiinia sisältävä yhdiste on reaktiivista veteen nähden, so. se läpikäy valvotun hydrolyysin vaihdellen osittaisen hydrolyysin vaiheiden alueella (riippuen seoksessa saatavilla olevista kosteuspitoisuuksista panostettuun alumiiniyhdisteeseen nähden), osittaisen hydrolyysin riippuessa selektiivisistä alumiinimuodoista ja niiden seoksista. Alumiiniyhdisteet ovat myös reaktiivisia epäorgaanisen kannatinaineen pinnan hydroksyyliiryhmiin nähden, kuten ovat veden kanssa tapahtuneen reaktion tuotteet.

Edullisena pidettyjä alumiiniyhdisteitä voidaan esittää kaavalla:



jossa X on R, Y on OR ja Z on H tai halogeeni, a on 0-3, b on 0-3, c on 0-3 ja a+b+c on 3, ja R on 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyylitai aryyli-ryhmä.

Sellaisten alumiiniyhdisteiden esimerkkejä ovat alumiinialkoksidi, kuten alumiinisek-butoksidi, alumiinietoksidi, alumiiniisopropoksidi; alkyylialumiinialkoksidi, kuten etyyli-alkumiini- etoksidi, metyyli-alkumiinipropoksidi, dietyyli-alkumiinietoksidi, diisobutyylialumiinietoksidi jne; alkyylialumiiniyhdisteet, kuten trietyyli-alkumiini jne; alkyylitai aryyli-alkumiinihalogenidit, kuten dietyyli-alkumiinikloridi; aryyli-alkumiiniyhdisteet, kuten trifenyli-alkumiini, aryylioksi-alkumiiniyhdisteet, kuten alumiinifenoksidi ja sekoitetut aryyli-, alkyylitai aryylioksi- ja alkyylialumiiniyhdisteet.

Edullisena pidettyjen polymerointikatalysaattoreiden valmistusta varten kannatinaine käsitellään kromia sisältävällä yhdisteellä ennen lämmön avulla suoritettavaa aktivointia.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia kromia sisältäviä yhdisteitä ovat mikä tahansa kromia sisältävä yhdiste, joka kykenee reagoimaan epäorgaanisen kannatinaineen pinnan hydroksyyli-ryhmän kanssa. Sellaisten yhdisteiden esimerkkejä ovat kromitrioksidi, kromaattiestetit, kuten estetyt di-tertiääriset polyalisykliset kromaattiestetit, silyyli-alkromaattiestetit ja fosforia sisältävät kromaattiestetit, joita esitetään US-patenttijulkaisussa n:o 3 642 749 ja 3 704 287, ja orgaaniset fosforyyli-alkromiyhdisteet, kuten esim. US-patenttijulkaisussa n:o 3 985 676 esitetyt (liitetään tässä viitteeksi), jotka käsittävät kromitrioksidin ja kaavan



mukaisen orgaanisen fosforiyhdisteen reaktiotuotteen, jossa kaa-  
vassa R on alkyyli, aralalkyyli, aryyli, sykloalkyyli tai vety,  
mutta ainakin yksi R on muu kuin vety. Edullisina pidettyjä orgaa-  
nisia fosforiyhdisteitä ovat trialkyylifosfaatit, kuten trietyyli-  
fosfaatti.

Tämän keksinnön mukainen uusi katalysaattori voidaan valmis-  
taa kiinnittämällä kromia sisältävä yhdiste ja alumiiniyhdiste epä-  
orgaaniselle kannatinaineelle millä tahansa sopivalla tavalla, ku-  
ten päällystämällä höyryllä tai kyllästämällä kannatinaine sopi-  
vassa inertissä liuotteessa olevan kromia sisältävän yhdisteen ja  
alumiiniyhdisteen liuoksilla, joka liuote on tavallisesti vedetön  
orgaaninen liuote. Sellaisia orgaanisia liuotteita ovat alifaatti-  
set, sykloalkyyli- ja aralalkyylihiilivedyt ja niiden halogenoidut  
johdannaiset. Edullisena pidetty orgaaninen liuote on dikloorime-  
taani. Kromin ja alumiinin yhdisteet voidaan sijoittaa yhdessä tai  
erikseen.

Katalysaattorin valmistukseen hakijan tavallisesti käyttä-  
mässä menetelmässä kannatin kyllästetään ensin kromia sisältäväl-  
lä yhdisteellä ja sitten alumiiniyhdisteellä. Optimin toistetta-  
vuuden vuoksi parhaana pidetty on vedettömän orgaanisen liuotteen  
levitys kyllästämällä, käyttäen noin 1-2 huokostilavuutta liuotet-  
ta, kuten metyylikloridia.

Kun edellä mainituissa US-patenttijulkaisussa n:o 3 985 676  
mainitun tyyppistä orgaanisen fosforyylin ja kromin yhdistettä  
käytetään tämän keksinnön toteutuksessa, pidetään edullisena käyt-  
tää juuri tässä sovellutuksessa kuvattua katalysaattorin valmis-  
tustekniikkaa, joka asiakirja liitetään täten viitteeksi. Sellai-  
sessa tapauksessa orgaaninen alumiiniyhdiste voidaan levittää ka-  
talyzaattorin kannattimelle samanlaisissa olosuhteissa kuin käy-  
tettiin orgaanisen fosforyylin kromiyhdisteen kiinnittämistä var-  
ten.

Tehokkaimpien katalysaattoreiden havaittiin olevan kromi-  
yhdistettä sellaisena määränä sisältäviä, että Cr:n määrä painon  
mukaan kannatinaineen painoon perustuen on noin 0,25:stä 2,5 %:iin,  
ja edullisesti noin 0,5:stä 1,25 %:iin, vaikkakin näiden alueiden  
ulkopuolella olevat määrät tuottavat vielä käyttökelpoisia kataly-  
saattoreita. Alumiiniyhdistettä pitäisi lisätä riittävässä määräs-

sä antamaan noin 0,1 - 10 % alumiinia painon mukaan perustuen kannattimen painoon ja edullisesti noin 0,5 - 5,5 %, vaikkakin näiden alueiden ulkopuolella olevia muita määriä voidaan käyttää käyttökelpoisten katalysaattorien valmistukseen.

Sen jälkeen, kun kromia sisältävä yhdiste ja alumiiniyhdiste on kiinnitetty epäorgaaniselle kannatinaineelle, kannatin kuumennetaan ei-pelkistävässä atmosfäärissä, edullisesti happea sisältävässä atmosfäärissä, lämpötilassa, joka on noin 93°C:n yläpuolelta kannatinaineen hajoamislämpötilaan sakka. Tyypillisesti kannattimella olevia koostumuksia kuumennetaan lämpötilassa 427-1093°C. Kuumennusaika voi vaihdella, esim. riippuen käytetyistä lämpötiloista, puolesta tunnista tai vähemmästä 50 tuntiin tai pitempään aikaan. Tavallisesti kuumennetaan 2-12 tunnin ajanjakso. Ei pelkistävän atmosfäärin, joka on edullisesti ilma tai muu happea sisältävä kaasu, tulisi olla kuiva ja se pitäisi edullisesti kuivata muutamaa veden miljoonasosaan (ppm) saakka katalysaattorin maksimiaktiviteetin saavuttamiseksi. Tyypillisesti ilma, jota käytetään tässä hakemuksessa kuvatussa menettelytavassa, kuivataan vähempään kuin 2-3 ppm vettä.

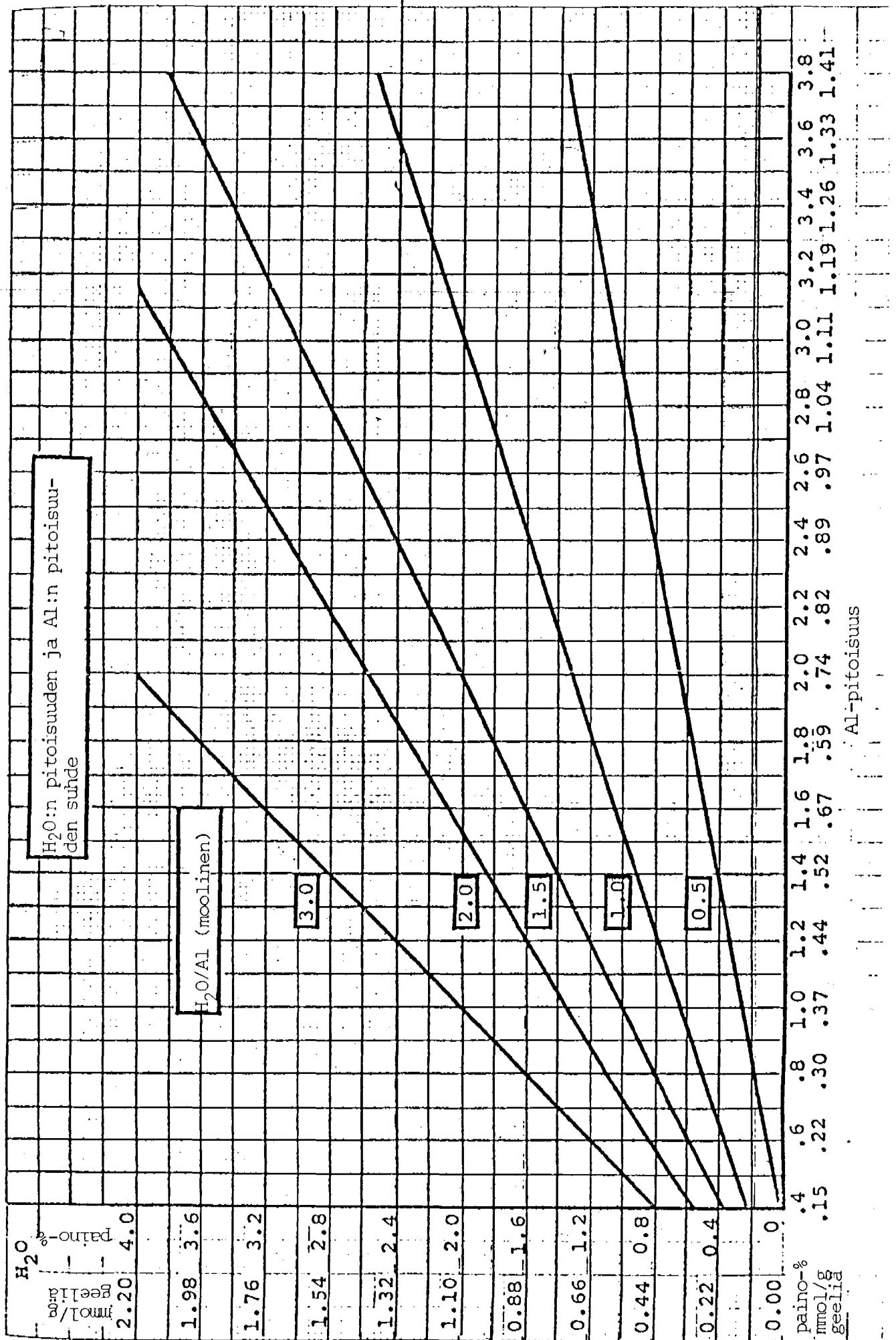
Vaikka tavallisesti käytetään vedettömiä liuotteita kiinnitysmenettelyssä ja kuivattua ilmaa kuivauksessa tai lämmöllä aktivoinnissa, käytännössä kannattimen kosteuden säätö havaitaan riittäväksi, jotta saavutetaan keksinnön tavoitteet. Tietenkin on myös mahdollista kannattimen vesimäärän ollessa vakio, säätää liuotteen käsittelyjärjestelmissä läsnäolevalla kosteudella. Alumiiniyhdisteen reaktion tai vuorovaikutuksen aika ei näy olevan kriittillinen, ja kiinnittyminen toteutetaan normaalisti ympäristön olosuhteissa, kuten tavanomaisessa sekoitin, päällystinlaitteistossa.

Katalysaattori voidaan valmistaa myös erillisesti aktivoimalla katalysaattori kummankin erillisen komponentin lisäyksen jälkeen.

Alumiiniyhdisteen absoluuttista määrää ja veden suhdetta alumiiniin pidetään tärkeänä tämän keksinnön mukaiselle säädetyille polymeroinnille. Yleensä alumiiniyhdisteen määrä voi vaihdella noin alueella 0,1 - 10 paino-%, kannatinaineeseen perustuen, edul-

lisesti 0,35 - 5,5 %, ja osoittaa käytössä alumiinipitoisuuden mukana alenevaa molekyylipainoa ja kasvavaa molekyylipainon jakautumaa mitattuna valmistetun hartsin sulaindeksin arvoilla. Veden moolisuhde alumiiniin voi vaihdella olennaisesti vedettömästä seoksesta noin 4,0:aan, edullisesti 0,5 - 2,0, alempien arvojen vastatesa alempaa molekyylipainoa ja keskimääräistä leikkausvastusta tai molekyylipainon jakautumaa.

Veden ja alumiiniyhdisteen määrät on ilmaistu tässä painoprosentteina perustuen alumiinin sisältävään kannatinaineeseen ja veden moolisuhde alumiinin sisältävällä kannattimella alumiiniin perustuen. Vaikka nämä arvot voidaan helposti laskea, muutoksen helpottamiseksi voidaan viitata seuraavaan taulukkoon.



Näiden kunkin muuttujan säätö muutoin yhtäläisissä toimintaolosuhteissa tarjoaa niin muodoin hartsin ominaisuuksien vastaavan valinnan. Kuitenkin, kuten edellä mainittiin, hartsin ominaisuuksien erilaistuminen, joka kuitenkin on ratkaisevaa valmistajille, on varmistettavissa ainoastaan käyttämällä erityisiä sulan viskositeetin mittauksia. Tietty valmistuslaitteisto, kuten puhallusmuovauksen paineakku-mäntälaitteisto, on herkkä sulan virtausominaisuuksille, jotka ovat verrannollisia suurempiin leikkausnopeuksiin ja erilaiseen leikkausnopeuden vastavaikutukseen kuin mitä voidaan määrittää käyttäen tavanomaisia sulaindeksin mittauksia.

Niin muodoin tämän keksinnön tarkoituksia varten sulan viskositeetti mitataan suoraan "Eta"-arvon leikkausnopeuksilla  $1-1000 \text{ s}^{-1}$ , ja leikkausnopeuden vastavaikutus ilmaistaan viskositeettisuhteena  $\text{Eta}_1/\text{Eta}_{1000}$ . Tämä mittaus antaa käyttöön luotettavan työkalun toistettavissa olevien hartsin virtausominaisuuksien suhteuttamiseksi valmistuksen vaatimusten kanssa. Matalammat veden suhteet alumiiniin ilmaisevat alempia Eta-arvoja (alempi molekyylipaino), ja keskimääräiset viskositeetin suhteet (laajin leikkauksen vastavaikutus tai molekyylipainon jakautuma on ilmeistä veden ja alumiinin suhteen ollessa keskimääräinen), ja alemmat absoluuttiset alumiinin pitoisuudet ilmaisevat kohonneita Eta-arvoja ja alempia viskositeetin suhteita veden ja alumiinin suhteiden ollessa vakio.

Erityisiä hartseja voidaan niin muodoin tehdä vastaten käyttöä, esim. leikkauksen määrän ja vastavaikutuksen suhteen säätämällä veden ja alumiinin suhteita ja alumiinipäällistyksen määrää.

Parhaat tulokset on saavutettu puhallusmuovauksen paineakku-mäntälaitteistoa varten käytettävällä Polypor-silikageelissa olevalla orgaanisen fosforyylin ja kromin reaktiotuotteella alumiinin todellisen määrän ollessa 0,5 % ja veden moolisuhteen alumiiniin 0,5, ja siten valmistetuilla hartseilla on standardiolosuhteissa (1 ppm TEB, noin 1 paino-% Cr ja 0,3 - 0,7 mooli-%  $\text{H}_2$ ) viskositeettisuhde noin 37-43. Ilmeisesti molekyylipainon jakauman käyrän muotoa ja siksi leikkauksen vastavaikutusta ammattimies voi säätää tämän keksinnön mukaisesti.

Tämän keksinnön mukaisia lämpökäsiteltyjä kannattimella olevia kromin ja alumiinin yhdisteitä voidaan käyttää metallisten ja/

tai ei-metallisten pelkistimien yhteydessä olefiinien polymerointiin käytettävien uusien katalysaattoriseosten saamiseksi. Esimerkkejä sellaisista metallisista pelkistimistä ovat trialkyyli-alumiinit, kuten trietyyli-alumiini, tri-isobutyli-alumiini, alkyylialumiinihalogenidit, alkyylialumiinialkoksidit, dialkyylisinkki, dialkyylimagnesium ja metallin boorihydridit, mukaan lukien alkali-metallien, erityisesti natriumin, litiumin ja kalijmin, ja magnesiumin, berylliumin ja alumiinin boorihydridit. Ei-metallisia pelkistimiä ovat alkyyliboraanit, kuten trietyyliboraani, tri-isobutyyliboraani ja trimetyyliboraani ja boorin hydridit, kuten diboraani, pentaboraani, heksaboraani ja dekaboraani.

Esimerkiksi noin 1 paino-% Cr kannatinaineen painoon perustuen sisältävän katalysaattorikoostumukseen perustuen on sen kanssa käytettävän orgaanisen metallisen pelkistysaineen, esim. tri-isobutyli-alumiinin, edullisena pidetty määrä noin 11,4 paino-% ja vastaa atomisuhdetta Al/Cr noin 3/1. Al:n ja Cr:n atomisuhteiden edullisena pidetty vaihtelualue on noin 0,5/1 - 8/1, tai noin 1,9 paino-% - noin 30 paino-% TIBAL. TIBALin käyttökelpoiset kokonaisrajat ovat atomisuhteeseen Al/Cr nähden noin 0,1/1 - 20/1 ja painona ilmaistuna ovat noin 0,4 paino-% - noin 75 paino-%.

Lämpökäsitelty, kannattimella oleva kromia sisältävä yhdiste ja alumiiniyhdiste voidaan yhdistää metalliseen tai ei-metalliseen pelkistimeen ennen olefiinin polymerointireaktoriin syöttöä, tai nämä kaksi komponenttia voidaan syöttää erikseen olefiinin polymerointireaktoriin.

Saatettaessa metallisen tai ei-metallisen pelkistimen määrä oikeaan suhteeseen tämän keksinnön mukaisissa katalysaattoriseoksissa käytetyn kromiyhdisteen määrään, käytettävissä on laaja liikkumisalue, mutta muutamien ohjeiden on havaittu vastaavan hyvää saantoa, edullisia polymeerin ominaisuuksia ja materiaalien taloudellista käyttöä. Esim. käytettäessä metallisia tai ei-metallisia pelkistimiä kromiyhdisteen sellaisen määrän kanssa, joka riittää tuottamaan noin 1 % kromia kannattimen painosta, alla esitetyt parametrit ovat edustavia. Atomisuhteet perustuvat siihen, että lasketaan metallipelkistimessä olevan metallin ja/tai ei-metallipelkistimessä olevan ei-metallin suhde kannattimen kromiyhdisteessä läsnäolevaan kromipitoisuuteen.

Tämän keksinnön mukaisen katalysaattoriseoksen yhteydessä käytettäväksi tarkoitettun orgaanisen metallipelkistimen toinen esi-  
merkki on trietyylialumiini. Jälleen kannattimen painoon perustuen  
noin 1 paino-% kromia sisältävään katalysaattorikoostumukseen pe-  
rustuen on trietyylialumiinin (TEA) edullisena pidetty määrä noin  
6,6 paino-% kannattimen painoon perustuen, mikä antaa atomisuhteen  
Al/Cr on noin 3/1. Edullisena pidetty Al:n ja Cr:n atomisuhteiden  
vaihtelualue on noin 0,5/1 - noin 8/1, tai noin 1,1 paino-% - noin  
18 paino-% TEA. TEA:n yleiset käyttökelpoiset rajat ovat Al/Cr-suh-  
teena ilmaistuna noin 0,1/1 - 20/1, ja painona ilmaistuna noin 0,22  
paino-% - noin 44 paino-%.

Trietyyliboori (TEB) voidaan ottaa tämän keksinnön mukaisen  
katalysaattorin koostumuksen yhteydessä käytettäväksi tarkoitettun  
ei-metalli -pelkistimen suhteiden edullisena pidettynä esimerkkinä.  
Jälleen kannattimen painoon perustuen noin 1 paino-% Cr sisältävään  
katalysaattorikoostumukseen perustuen on TEBin edullisena pidetty  
määrä noin 5 paino-% perustuen kannattimen painoon, mikä antaa ato-  
misuhteen B/Cr on noin 2,7/1. Edullisena pidetty B:n ja Cr:n ato-  
misuhteen vaihtelualue on noin 0,1/1 - 10/1 tai noin 0,19 - noin  
19 % TEB. Yleiset käyttökelpoiset rajat ovat suhteena B/Cr ilmais-  
tuna noin 0,01/1 - noin 20/1 ja painona ilmaistuna noin 0,02 pai-  
no-% - noin 38 paino-% perustuen kannattimen painoon.

Kuten edellä mainittiin, tämän keksinnön mukaisia edulli-  
sena pidettyjä katalysaattorikoostumuksia käytetään tavanomaisis-  
sa polymerointimenetelmissä, jotka ovat tarkoitettut olefiinejä  
varten, erityisesti 2-8 hiili-atomia sisältäviä 1-olefiinejä var-  
ten, kuten eteeni, propeeni, 1-buteeni, 3-metyylibuteeni-1, 4-me-  
tyylipenteeni-1 yksistään tai seoksessa, ja näiden sekapolymeroin-  
tia varten, joka suoritetaan eteenin suhteen tyydyttämättömien mo-  
nomeerien kanssa, kuten vinyyliaasetatti, akryylinitriili tai me-  
tyylimetakrylaatti, modifikaattoreiden, ketjunsiiirtoaineiden ja  
ketjun päättämisaaineiden ja sen kaltaisten mukana ollessa tai il-  
man niitä, kuten alalla tunnetaan. Sellaiset polymeroinnit voidaan  
saada aikaan alalla tavallisesti käytetyissä lämpötila- ja paine-  
olosuhteissa, esim. lämpötilat noin 40° - noin 200°C ja edullises-  
ti noin 70-110°C, ja paineet 1 378 - 6 890 kPa ja edullisesti

2 067 - 5 512 kPa, kuten käytetään lietteen tai hiukkasmuotoisen aineen polymeroinneissa.

Keksinnön mukainen katalysaattori näyttää toimivan ainutlaatuisesti 1-olefiinien polymeroinnissa, erityisesti käytettäessä vetyä polymerointivyöhykkeessä, jossa vedylle herkkä molekyyli-painon suhde ja molekyyli-painon jakauma muuttuu verrattuna katalysaattoreihin, joissa veden pitoisuutta ei säädetä. Niinpä erinomainen vedyn vastavaikutus, joka on silmiinpistävää veden moolisuh-teiden alumiiniin ollessa alhainen, sallii vetymäärien laajemman liikkumisalueen ylläpitäen samaan aikaan käyttökelpoista tuotta-vuutta. Sen lisäksi molekyyli-painon jakauman käyrien muoto voidaan erotella, mihin liittyy leikkauksen vastavaikutuksen ja suuttimes-sa paisumisen ominaisuudet.

Nämä kyvyt siirtyvät hartsin käyttäytymiseen. Tähän asti on ollut yleinen käytäntö ja kaupallinen välttämättömyys tuottaa tar-peelliset virtausominaisuudet tietyissä pursotus- ja muovaustöissä käyttöä varten, varsinkin muottiin puhallusta varten, sekoittamal-la yhteen useamman kuin yhden reaktorin hartsituotteita liuos- ja hiukkasmuotoisten hartsien yhdistelmänä. Tämän keksinnön mukaan yk-si hartsi, so. yhden reaktorin tuote, riittää tuottamaan tarpeel-liset virtausominaisuudet suoraan.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat edullisina pidettyjä tapoja valmistaa uutta katalysaattoria ja sellaisen katalysaatto-rin käyttöä muunnetut ja säädetty virtausominaisuudet omaavien po-lyeteenien valmistukseen. On ymmärrettävä, että esimerkit ovat ainoastaan havainnollistavia ja että voidaan tehdä erilaisia mo-difikaatioita tiettyihin muuttujiin poikkeamatta keksinnön aluees-ta.

Selostetut sulan viskositeetit määritettiin Instron-kapil-laariviskosimetrillä 190°C:ssa leikkausnopeuksilla 1 - 1 000 s<sup>-1</sup>. Ilmaistu viskositeettisuhde on suhde  $\eta_1/\eta_{1000}$ , viitaten maini-tussa järjestyksessä arvoihin 1 ja 1 000 s<sup>-1</sup>. Absoluuttiset arvot ilmaistaan Poise-yksikkönä.

Sulaindeksejä muistiin merkityssä ne määritetään standardin ASTM-D-1238 mukaan, olosuhteet E(MI) ja F(HLMI), suhteet HLMI/MI mitataan ainoastaan leikkausnopeuden alueen 10X yli.

Veden määritykset tehtiin normaalilla tavalla käyttäen titraustekniikkaa pyridiinissä Karl Fisher -reagenssilla ja ne laskettiin painona perustuen alumiinia sisältävään kannattimeen.

Keksinnön mukaisen 'yhden reaktorin' hartsin sulaindeksi on noin 0,4:ään saakka, viskositeettisuhde 35-45 ja sulan lujuus, suuttimessa paisuminen ja putkiaihion pursotusaika vastaavat muutoin vertailukelpoisia hartsiseoksia, tehden hartsin erityisen hyvin sopivaksi käytettäväksi muovaustoimenpiteissä, mukaan lukien käyttö ainoana hartsina muottiin puhalluksessa käyttäen paineakku- tai paineakku-mäntälaitteistoa, joka on tunnettu hartsiehdokkaiden kriittillisestä hyväksymisestään, erityisesti mitä tulee valmistettujen esineiden jakson aikaan ja seinämän jakaumaan, tasoitusominaisuuksiin, huippukuorman arvoihin ja pinnan ominaisuuksiin.

Muottiin puhallusta varten voidaan valmistaa hartsi, jonka tiheys on 0,953 - 0,955, sulaindeksi 0,25 - 0,40, sulan viskositeetti  $3,65 - 3,85 \times 10^3$  Poisea arvolla  $1\ 000\ s^{-1}$ , viskositeettisuhde 35-45 ja suuttimessa paisuminen  $1\ 000$  sekunnissa 170-180 %.

Seuraavia menetelmiä voidaan käyttää keksinnössä katalyysaattoreiden valmistukseen viitaten ainoastaan esimerkin antamisen tarkoituksessa tiettyihin edullisina pidettyihin toteutusmuotoihin:

Silikakserogeelin edustama epäorgaaninen oksidikannatin, jonka huokostilavuus on noin  $2,5\ cm^3/g$  ja joka oli valmistettu US-patenttijulkaisun n:o 3 652 215 asiakirjan mukaan, säädetään valittuun kosteuspitoisuuteen, kuten edellä on kuvattu, tavallisesti vähintään 0,25 - 6,0 paino-%  $\pm$  0,15 % kuivaamalla työssä kohotetussa lämpötilassa vakuuissa tai kostuttaen kontaktissa kostean atmosfäärin kanssa, ja sen jälkeen päällystetään alumiini- ja kromiyhdisteillä tai muulla katalyyttisellä materiaalilla.

Ruiskutuspäällystykseen tapauksessa alumiiniyhdiste, jota tässä edustaa alumiinisek-butoksidi, laimennetaan yhdellä huokostilavuudella (silikageeliin nähden) meteenikloridia ja ruiskutetaan paljaalle tai kromilla päällystetylle kannattimelle  $32^{\circ}C$ :ssa tunnin aikana (minkä aikana suoritetaan 3 kerroksen ympärikkääntöä). Päällystettyä katalyysaattoria kuivataan  $113^{\circ}C$ :ssa kahdesta kuuteen tuntiin 254-381 mm Hg:n alipaineessa haihtuvien aineiden poistamiseksi. Tämän menettelytavan edullisena pidetyssä muunnoksessa alu-

miiniyhdiste lietetään kahteen huokostilavuuteen vedetöntä meteenikloridia ja liuote poistetaan kuivaamalla, kuten edellä mainittiin.

Höyryllä päällystys voidaan saada aikaan samankaltaisella tavalla ruiskuttamalla kannatinta, jota on pidetty  $204^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa, alumiiniyhdisteellä  $79,4^{\circ}\text{C}$ :ssa 1,5 tunnin aika, sitten nostamalla lämpötila kuivatusta varten  $260^{\circ}\text{C}$ :seen, joka pidetään yhden tunnin ajan maksimisuuruudessa tyhjössä.

Säännöstellyn kosteuspitoisuuden omaava geeli voidaan myös yksinkertaisesti liettää sopivaan vedettömään liuotteeseen, kuten meteenikloridiin, alumiiniyhdisteen ja kromiyhdisteen kanssa ja sen jälkeen kuivata haihtuvien aineiden poistamiseksi. Kuivattu katalysaattori voidaan sekoittaa käsittelemättömän silikageelin kanssa ja silikageelin kanssa, joka on päällystetty kromiyhdisteellä tai muulla kannatinmateriaalilla, haluttaessa säätää edelleen veden suhdetta alumiiniin, erityisesti laskettuihin vesipitoisuuksiin alle 0,4 paino-%:iseen alumiinia sisältävään kannattimeen perustuen.

Katalysaattorin aktivoimiseksi lämmöllä kannattimella olevaa katalysaattoria leijutetaan kuivalla ilmalla, jonka etenemisnopeus on 0,61 m/s, samalla, kun kuumennetaan lämpötilaan  $900^{\circ}\text{C}$  ja pidetään tässä lämpötilassa kuusi tuntia. Aktivoitu kannattimella oleva katalysaattori otetaan talteen jauheena.

#### Esimerkki 1

Silikageeliä, jonka huokostilavuus on noin  $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  ja joka oli valmistettu US-patenttijulkaisun ~~n:o~~ 3 625 215 asiakirjojen mukaan, lisätään 2 000 ml:n kolmella sisäänmenolla varustettuun pyöreäpohjaiseen pulloon, joka on varustettu sekoittimella, typen syöttöputkella ja y-putkella, jossa on vedenlauhdutin. Typpi-atmosfääriä ylläpidetään päällystystyön aikana. Sitten dikloorimetaania lisätään silikageelin sisältävään pulloon ja aloitetaan sekoitus geelin tasaisen kostumisen varmistamiseksi. Sitten lisätään pulloon riittävänä määränä  $\text{CrO}_3$ :n ja trietyylifosfaatin reaktiotuotteen dikloorimetaaniliuosta, joka on valmistettu, kuten kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 985 676, mikä liitetään tässä viitteeksi, jotta saataisiin aikaan noin 1 paino-% Cr sisältävä

kuiva päällystetty katalysaattori. Sakan päällä oleva liuos poistetaan suodattamalla, ja päällystetty geeli kuivataan pyörivässä haihduttimessa  $60^{\circ}\text{C}$ :ssa ja 737 mm Hg:n tyhjössä.

Dikloorimetaania lisätään samanlaiseen pulloon kuin edellä valmistettiin, ja sekoitus aloitetaan samalla, kun ylläpidetään typpi-atmosfääri. Pulloon lisätään edellä valmistetun kaltainen kannattimella oleva kromikoostumus. Dikloorimetaanin ja alumiinisek-butoksidin liuos valmistetaan paineen tasaavassa tiputussuppiloissa ja suppilo kiinnitetään sekoituspulloon. Alumiinisek-butoksidin liuos lisätään vähitellen pulloon nopeudella 10 g liuosta minuutissa. Sen jälkeen, kun liuoksen lisäys on loppuun suoritettu, pullossa olevaa liuosta sekoitetaan yksi tunti. Sakan päällä oleva neste poistetaan suodattamalla ja päällystetty geeli kuivataan pyörivässä haihduttimessa noin  $60^{\circ}\text{C}$  saakka olevissa lämpötiloissa ja 737 mm Hg:n tyhjössä.

Kannattimella oleva katalysaattori sijoitetaan sylinterimäiseen säiliöön ja leijutetaan kuivalla ilmalla, jonka etenemisnopeus on 0,61 m/s, samalla, kun kuumennetaan lämpötilaan  $900^{\circ}\text{C}$  ja pidetään tässä lämpötilassa kuusi tuntia. Aktivoitu kannattimella oleva katalysaattori otetaan talteen jauheena.

Suoritetaan polymerointien sarja, jotta havainnollistettaisiin tuloksia, jotka saadaan käyttämällä vaihtelevia määriä alumiiniyhdistettä katalysaattorin pitoisuuden 1 % Cr valmistuksessa vakioilla kannattimen vesipitoisuudella, ja tulokset esitetään taulukossa II.

Paitsi erikseen mainituissa tapauksissa, polymeroinnit suoritetaan  $93,5^{\circ}\text{C}$ :ssa ja vetyä (206 kPa) ja trietyyliboraania (atomisuhde B/Cr on 2,7) lisätään polymerointireaktoriin.

Taulukko II

| AlSiO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup><br>paino-% | Tuottavuus g poly-<br>meeriä/g kataly-<br>saattori/h | Sulaindeksi<br>(MI) | HLMI  |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|-------|
| 0                                            | 558                                                  | matala              | 7,0   |
| 0,1                                          | 1 328                                                | 0,04                | 9,1   |
| 0,2                                          | 717                                                  | 0,05                | 11,4  |
| 1,0                                          | 780                                                  | 0,36                | 67,5  |
| 2,4                                          | 928                                                  | 1,10                | 116,5 |
| 3,7                                          | 886                                                  | 2,68                | 340   |
| 5,5 <sup>(2)</sup>                           | 616                                                  | 4,90                | 390   |

(1) g Al/kannattimen 100 g SiO<sub>2</sub>

(2) polymerointilämpötila 99°C, atomisuhde B)Cr 2,9

### Esimerkki 2

Kannattimella olevaa kromia sisältävää katalysaattoria (1 paino-% Cr), joka valmistettiin, kuten esimerkissä 1 on kuvattu ja sisälsi 1,85 % alumiinisek-butoksidia (liuotepäällystetty 2 huokostilavuudella meteenikloridia) merkityt vaihtelevat veden pitoisuudet omaavalla silikageelillä, käytetään eteenin polymeroinnissa pitoisuudella 1 ppm TEB vedyn määrän vaihdellessa hartsin tavoitteena olevan sulaindeksin varmistamiseksi, ja tulokset esitetään taulukossa III.

## Taulukko III

| Kosteus<br>% vettä<br>(H <sub>2</sub> O/Al<br>moolia) | MI   | HLMI | HLMI/MI | Viskositeettisuh-<br>de Eta <sub>1</sub> /Eta <sub>1000</sub> | Vedyn vastavaikutus<br>H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moolisuhde | Suuttimessa<br>paisuminen %<br>1 000 s <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------|------|------|---------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 0,5 (0,45)                                            | 0,20 | 28   | 146     | 55,4                                                          | 0,07                                                                            | 172,5                                                |
| 0,6 (0,50)                                            | 0,17 | 29   | 151     | 56,1                                                          | 0                                                                               | 176                                                  |
| 1,3 (1,1)                                             | 0,16 | 24   | 142     | 60,6                                                          | 0,033                                                                           | 165                                                  |
| 2,5 (2,1)                                             | 0,21 | 27   | 129     | 53,8                                                          | 0,35                                                                            | 162                                                  |

Esimerkki 3

Lisää hartsin polymerointia suoritetaan lämpötilassa  $104,4^{\circ}\text{C}$ , vedyn pitoisuudessa 0,5 - 0,8 mooli-% (eteeni = 6-8 mooli-%) tavoitteena olevan sulaindeksiin  $0,30 \pm 0,5$  varmistamiseksi trietyyli-  
liboraanin pitoisuuden ollessa 1 ppm käyttäen lämmön avulla akti-  
voitua katalysaattoria, joka muodostuu orgaanisen fosforyylin ja  
kromin reaktiotuotteesta (1 % Cr) Polypor-silikakserogeelillä (val-  
mistaja National Petro Chemicals Corp.), jonka veden pitoisuus on  
0,5 - 0,6 paino-% ja joka on päällystetty (2 huokostilavuutta me-  
teenikloridia) 1,85 paino-%:lla alumiinisek-butoksidina olevaa alu-  
miinia, sekoitettu painosuhteessa noin 4:1 lisättyä alumiiniyhdis-  
tettä ilman olevan saman kromia sisältävän katalysaattorin kanssa  
(nimellinen veden pitoisuus 0,5 - 0,6 paino-%), jotta saataisiin  
veden moolisuhde alumiiniin 0,5 (laskettu alumiinin sisältävään  
kannattimeen) ja alumiinin pitoisuus (laskettu koko kannattimeen)  
0,5 paino-%.

Valmistetun hartsin tiheys on noin 0,953, sulaindeksi 0,3,  
sulan viskositeetti  $3,75 \times 10^3$  Poisea arvolla 1 000 l/s ja visko-  
siteettisuhde noin 40. Hartsin suuttimessa paisuminen on 171 %  
arvolla  $1\ 000\ \text{s}^{-1}$  ja hartsi voidaan menestyksellisesti käyttää se-  
koittamatta muiden hartsien kanssa muottiin puhalluksen paineakku-  
mäntälaitteistossa esim. 624 g:n pesuainepullon valmistamiseksi  
putkiaihon pursotuksena ja jakson aikojen ollessa vastaavia ver-  
rattuna sekoitettuihin hartseihin.

Esimerkki 4

Valmistetaan katalysaattori  $\text{CrO}_3$ :n ja trietyylifosfaatin  
reaktiotuotteesta (valmistettu, kuten esitetään US-patenttijulkai-  
sussa 3 985 676), kiinnitetään pitoisuutena noin 1 paino-% Cr si-  
likakserogeelille, jonka pinta-ala on noin  $300\ \text{m}^2/\text{g}$  ja huokostila-  
vuus noin  $2,5\ \text{cm}^3/\text{g}$  ja joka sisältää 7,4 % vettä, päällystetään  
10 paino-%:lla alumiinisek-butoksidina olevaa alumiinia (päällys-  
tykset 2. huokostilavuudella meteenikloridia), kuivataan ja akti-  
voidaan lämmöllä.

Eteeni polymeroidaan mainitulla katalysaattorilla ja tri-  
etyylliboorilla  $210^{\circ}\text{C}$ :ssa,  $\text{H}_2\text{O}$ :n paineessa 206 kPa ja suhteen B/Cr  
ollessa 3,7 sulaindeksiin 8.2 omaavan polymeerin valmistamiseksi.

## Patenttivaatimukset:

1. Katalysaattorin kannatinlaite, <sup>ta</sup>t u n n e t t u siitä, että se muodostuu silikakserogeelistä, jonka pinta-ala on alueella 200-500 m<sup>2</sup>/g ja huokostilavuus suurempi kuin noin 2,0 cm<sup>3</sup>/g, huokostilavuuden pääosan muodostuessa alueella 300-600 <sup>ta</sup>A olevat läpimitat omaavista huokosista, mainitun kserogeelin sisältäessä 0,25 - 6,0 paino-% vettä ja veden pitoisuutta säädetään  $\pm$  0,15 paino-%:n rajoissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori sisältää sille päällystettynä veden kanssa reaktiivisen alumiiniyhdisteen ja katalysaattori on aktivoitu lämmöllä ei-pelkistävässä atmosfäärissä lämpötilassa, joka on 93°C:sta <sup>ta</sup>kannatinaineen hajoamislämpötilaan saakka.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori sisältää sille päällystettynä kromista, ~~koboltista, nikkelistä, vanadiinista, molybdeenistä, wolframista~~ ja näiden seöksistä muodostuvasta ryhmästä valitun metallin yhdisteen, ja päällystettyä katalysaattoria on aktivoitu lämmöllä ei-pelkistävässä atmosfäärissä lämpötilassa 93 - 1 093°C 2-12 tunnin ajanjakso. <sup>ta</sup>15m.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori sisältää sille päällystettynä CrO<sub>3</sub>:n ja trietyylifosfaatin reaktiotuotteen.

5. Menetelmä  $\alpha$ -olefiinien polymerointiin käytettävän parannetun katalysaattorin valmistamiseksi, mainitun katalysaattorin muodostuessa lämmöllä aktivoitusta huokoisesta epäorgaanisesta kannatinaineesta, joka on päällystetty kromia sisältävällä yhdisteellä ja veden kanssa reaktiivisella alumiinia sisältävällä yhdisteellä, ja mainitut yhdisteet kiinnitetään kannatinaineelle ennen lämmöllä suoritettavaa aktivointia, t u n n e t t u siitä, että systeemin kokonaisvesimäärä säädetään ennen lämmöllä suoritettavaa aktivointia rajoissa 0,25 - 6,0  $\pm$  0,15 paino-%, kannatinaineeseen perustuen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kromia sisältävä yhdiste on orgaanisen fosforyylin ja kromin reaktiotuote.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiotuote on  $\text{CrO}_3$ :n ja trietyylifosfaatin reaktiotuote.

Uod. 11  
8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kannatinaine on silikakserogeeli, jonka pinta-ala on alueella  $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokostilavuus suurempi kuin noin  $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ , huokosten pääosan muodostuessa alueella  $300-600 \text{ \AA}$  olevat läpimitat omaavista huokosista.

9. Menetelmä polyolefiinihartsien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan vähintään yksi 1-olefiini kohotetussa lämpötilassa ja paineessa polymerointivyöhykkeessä, joka sisältää katalyyttisen määrän mainittua 1-olefiinia varten olevaa polymerointikatalyysaattoria, mainitun katalyysaattorin käsittäessä huokoisen epäorgaanisen oksidia olevan kannatinaineen, joka on päällystetty kromia sisältävällä reaktiotuotteella ja alumiiniyhdistettä olevalla komponentilla ja aktivoitu lämmöllä, ja mainittu alumiiniyhdiste on säädetyn vesimäärän kanssa tapahtuvan reaktion hydrolysoima.

Uod. 9  
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kannatinaine on silikakserogeeli, jonka pinta-ala on alueella  $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokostilavuus suurempi kuin noin  $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ , huokostilavuuden pääosan muodostuessa alueella  $300-600 \text{ \AA}$  olevat läpimitat omaavista huokosista.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämmöllä aktivointi suoritetaan ei-pelkistävässä atmosfäärissä lämpötilassa, joka on  $93^\circ\text{C}$ :sta kannatinaineen hajoamislämpötilaan.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 9-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromia sisältävä reaktiotuote on orgaanista fosforyylikromia sisältävä yhdiste.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 9-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läsnäolevan veden määrää säädetään rajoissa  $0,25 - 6,0 \pm 0,15$  paino-%.

14. Yhdessä reaktorissa valmistettu muottiin puhalluksen polyeteenihartsi, t u n n e t t u siitä, että sen tiheys on  $0,953 - 0,955$ , sulaindeksi  $0,25 - 0,40$ , sulan viskositeetti  $3,65 -$

$3,85 \times 10^3$  Poisea arvolla  $1\ 000\ s^{-1}$ , viskositeettisuhde 35-45 ja suuttimessa paisuminen arvolla  $1\ 000\ s^{-1}$  170-185 %.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen yhdessä reaktorissa valmistettu muottiin puhalluksen hartsi, joka on valmistettu polymeroimalla katalyyttisesti eteeniä kromia sisältävän katalysaattorin läsnäollessa ja katalysaattori sisältää huokoisella epäorgaanista oksidia olevalla kannatinaineella veden kanssa reaktiivisen alumiiniyhdisteen, t u n n e t t u siitä, että alumiinipitoisuus on 0,1 - 0,5 paino-% perustuen kannatinaineeseen, mainitun kannatinaineen vesipitoisuus on 0,5 - 0,8 moolia vettä alumiinimoolia kohti, ja mainittu katalysaattori on aktivoitu ei-pelkistävässä atmosfäärissä lämpötilassa, joka on  $93^{\circ}C$ :sta kannatinaineen hajoamislämpötilaan saakka.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen muottiin puhalluksen hartsi, t u n n e t t u siitä, että mainittu kromikatalysaattori on orgaanisen fosforyylin ja kromin reaktiotuote ja kannatinaine on silikakserogeeli, jonka pinta-ala on  $200-500\ m^2/g$  ja huokostilavuus suurempi kuin  $2,0\ cm^3/g$ , mainitun huokostilavuuden pääosan muodostuessa alueella  $300-600\ nm$  olevat läpimitat omaavista huokosista.

*epätayd.* 17. Menetelmä muottiin puhallettujen säiliöiden valmistamiseksi muottiinpuhalluksen paineakku-mäntälaitteistossa tavanomaisissa olosuhteissa polyeteenihartsista, t u n n e t t u siitä, että ainoana syötettynä hartsina käytetään patenttivaatimuksen 14 mukaista yhdessä reaktorissa valmistettua muottiin puhalluksen hartsia.

### Patentkrav:

1. Katalysatorbärare, k ä n n e t e c k n a d a v att den omfattar ett silika-xerogel med en verksam yta inom intervallet 200 - 500 m<sup>2</sup>/g och en porvolym större än ungefär 2,0 cm<sup>3</sup>/g, varvid en större andel av porvolymen tillhandahålles genom porer som har diametrar inom intervallet 300 - 600 Å, vilket xerogel omfattar från 0,25 till 6,0 viktprocent vatten och varvid vattenhalten regleras inom  $\pm 0,15$  viktprocent.
2. Katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d a v att den belagd därpå har en aluminiumförening som är reaktiv med vatten, och värmeaktiverats i en icke-reducerande atmosfär vid en temperatur av från 93°C upp till sönderdelningstemperaturen för bäraren.
3. Katalysator enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d a v att den har belagd därpå en förening av en metall som väljes bland krom, kobolt, nickel, vanadin, molybden, volfram eller blandningar därav, vilken belagda katalysator värmeaktiverats i en icke-reducerande atmosfär vid en temperatur av 93 till 1093°C under en tid av 2 - 12 timmar.
4. Katalysator enligt patentkravet 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d a v att den belagd därpå har reaktionsprodukten av CrO<sub>3</sub> och trietylfosfat.
5. Förfarande för framställning av förbättrad katalysator för polymerisation av alfa-olefiner, vilken katalysator omfattar en värmeaktiverad porös oorganisk bärare belagd med en kromhaltig förening och en aluminiumhaltig förening reaktiv med vatten, vari nämnda föreningar avsättes på bäraren före värmeaktivering, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att det omfattar reglering av totalt vatten i systemet före värmeaktivering inom gränsen 0,25 till 6,0  $\pm 0,15$  viktprocent, baserat på bäraren.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t a v att den kromhaltiga föreningen utgör en organofosforylkromreaktionsprodukt.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t a v att reaktionsprodukten utgör produkten av CrO<sub>3</sub> och trietylfosfat.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t a v att bäraren är ett silika-xerogel med en yta inom intervallet 200 - 500 m<sup>2</sup>/g och en porvolym större än ungefär 2,0 cm<sup>3</sup>/g, varvid en större del av porvolymen tillhandahålles genom porer som har diametrar inom intervallet 300 - 600 Å.

9. Förfarande för framställning av polyolefinhartser, k ä n n e t e c k n a t a v att det omfattar polymerisation av minst en 1-olefin vid förhöjd temperatur och tryck i en polymerisationszon omfattande en katalytisk mängd av en polymerisationskatalysator för nämnda 1-olefin, varvid katalysatorn omfattar porös oorganisk oxid-bärare belagd med kromhaltig reaktionsprodukt och en aluminiumföreningskomponent och värmeaktiverad varvid aluminiumföreningskomponenten hydrolyseras genom omsättning med en reglerad mängd vatten.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t a v att bäraren utgör ett silika-xerogel med en verksam yta inom intervallet  $200 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$  och en porvolym större än ungefär  $2,00 \text{ cm}^3/\text{g}$  varvid en större del av porvolymen tillhandahålles genom porer som har diametrar inom intervallet  $300 - 600 \text{ Å}$ .

11. Förfarande enligt patentkravet 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t a v att värmeaktiveringen genomföres i en icke-reducerande atmosfär vid en temperatur av från  $93^\circ\text{C}$  upp till sönderdelningstemperaturen för bäraren.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 9 - 11, k ä n n e t e c k n a t a v att den kromhaltiga reaktionsprodukten utgör en organofosforylkromhaltig förening.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 9 - 12, k ä n n e t e c k n a t a v att den närvarande mängden vatten regleras inom gränsen  $0,25$  till  $6,0 \pm 0,15$  viktprocent.

14. Enkelreaktor-formblåsningsspolyetenharts, k ä n n e t e c k n a t a v att det har en densitet av  $0,953 - 0,955$ , ett smältindex av  $0,25 - 0,40$ , en smältviskositet av  $3,65 - 3,85 \times 10^3$  poise vid  $1000 \text{ sek.}^{-1}$ , ett viskositetsförhållande av  $35 - 45$  och en munstycks-svällning vid  $1000 \text{ sek.}^{-1}$  av  $170 - 185\%$ .

15. Enkelreaktor-formblåsningsharts enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t a v att det framställs genom katalytisk polymerisation av eten i närvaro av en kromhaltig katalysator omfattande en aluminiumförening reaktiv med vatten på en porös oorganisk oxid-bärare vari aluminiumhalten omfattar från  $0,1$  till  $0,5$  viktprocent baserat på bäraren, vattenhalten för bäraren omfattar  $0,5$  till  $0,8$  mol vatten per mol aluminium, varvid katalysatorn aktiverats i en icke-reducerande atmosfär vid en temperatur av från  $93^\circ\text{C}$  upp till sönderdelningstemperaturen för bäraren.

16. Formblåsningsharts enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t a v att kromkatalysatorn utgör en organofosforylkromreaktionsprodukt och bäraren utgör ett silika-xerogel med en verksam yta av  $200 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ , en porvolym större än ungefär  $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ , varvid en

större andel av porvolymen tillhandahålles genom porer som har diametrar inom intervallet 300 - 600 Å.

17.       Förfarande för framställning av formblåsta behållare i ackumulator-kolvformblåsningsutrustning under konventionella betingelser av polyetenharts, k ä n n e t e c k n a t   d ä r a v, att man som det enda satsade hartset använder enkelreaktor-formblåsningshartset enligt patentkravet 14.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

760644 (008 F 110/02)

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

Suomi - Finland 60 879 (008 F 4/78)

Iso-Britannia - Storbritannien \_\_\_\_\_

Norja - Norge \_\_\_\_\_

Ranska - Frankrike \_\_\_\_\_

Ruotsi - Sverige \_\_\_\_\_

Saksa - BRD - Tyskland \_\_\_\_\_

Sveitsi - Schweiz \_\_\_\_\_

Tanska - Danmark \_\_\_\_\_

USA \_\_\_\_\_

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Pearu Kivi

Allekirjoitus