



SUOMI – FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



F I 000112239B

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 112239 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 14.11.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

**C08F 4/649, 4/654, 10/02**

(21) Patentihakemus - Patentansökning 943237

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 06.07.1994

(24) Alkupäivä - Löpdag 06.07.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.01.1995

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

07.07.1993 IT 93001466 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Montell technology Company bv, Hoeksteen 66, 2132 MS Hoofddorp, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Sacchetti, Mario, Via Krasnodar 138, 44100 Ferrara, ITALIA, (IT)

2 •Cuffiani, Ilario, Via Bagaro 33, 44100 Ferrara, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab  
Iso Rooberinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Eteenin (ko)polymerointiin soveltuvia katalyyttejä  
Katalysatorer lämpliga för (sam)polymerisation av eten**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 910137 A, FI 103124 B, FI 105819 B, FI 95277 B

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee katalyyttejä, jotka soveltuvat eteenin sekä sen ja olefiinien  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$  seosten polymerointiin jossa kaavassa  $\text{R}^{\text{VIII}}$  on alkyyl-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiiliatomea, ja jotka sisältävät reaktiotuotetta, jonka muodostavat kiinteä katalyyttikomponentti, joka sisältää aktiivisessa muodossa olevaa magnesiumhalogenidia sekä titaaniyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen, alkyylialumiiniyhdiste ja elektroneja luovuttava yhdiste, joka sisältää vähintään kaksi happiatomia sitoutuneina eri hiiliatomeihin ja joka tavanomaisissa reaktio-olosuhteissa reagoi  $\text{MgCl}_2$ :n mutta ei trietyyli-Al:n kanssa. Keksintö koskee myös menetelmää eteenin sekä sen ja olefiinien  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VII}}$  seosten polymeroimiseksi tällaisen katalyytin läsnäollessa.

Uppfinningen avser katalysatorer för polymerisering av etylen och dess blandningar med olefiner  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$  är en alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupp med 1 - 12 kolatomer, och vilka innehåller reaktionsprodukten av en fast katalysatorkomponent, vilken omfattar magnesiumhalogenid i aktiv form och en titanförening, vilken innehåller åtminstone en Ti-halogenbindning; en alkylaluminiumförening och en elektronavgivande förening, vilken innehåller åtminstone två syreatomer, bundna vid olika kolatomer, och vilken under sedvanliga reaktionsförhållanden reagerar med  $\text{MgCl}_2$ , men icke med trietyl-Al. Uppfinningen avser även ett förfarande för polymerisering av etylen och dess blandningar med olefiner  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VII}}$  i närvaro av en sådan katalysator.

**Eteenin (ko)polymerointiin soveltuvia katalyyttejä**

Tämä keksintö koskee katalyyttejä, jotka soveltuvat eteenin sekä sen ja olefiinien  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VII}}$  seosten polyme-  
5 rointiin, jossa kaavassa  $\text{R}^{\text{VIII}}$  on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiiliatomia, ja jotka katalyytit sisältävät Ti:a, Mg:a ja halogeenia sisältävän kiinteän katalyyttikomponentin, alkyyli-Al-yhdisteen ja määrätynlaisen elektroneja luovuttavan yhdisteen välis-  
10 tä reaktiotuotetta. Keksinnön mukainen katalyytti soveltuu käytettäväksi eteenin(ko)polymerointiprosesseissa sellais- ten (ko)polymeerien valmistamiseksi, joilla on kapea moolimassajakautuma (MMD). MMD on eteenipolymeerien tärkeä karakteristika sikäli, että se vaikuttaa sekä reologiseen  
15 käyttäytymiseen ja siten työstettävyyteen että lopullisiin mekaanisiin ominaisuuksiin. Erityisesti PE-LLD:n tapauksessa polymeerit, joilla on kapea MMD, ovat sopivia kalvoihin ja ruiskupuristukseen sikäli, että deformaatio- ja kutistumisongelmien esiintyminen valmiissa tuotteissa on  
20 minimoitu.

Eteenipolymeerien moolimassajakautuman leveys ilmaistaan yleensä sulavirtasuhteena F/E, joka on kuormituksella 21,6 kg mitatun sulavirran (sulavirta F) ja kuormituksella 2,16 g mitatun sulavirran (sulavirta E) suhde.  
25 Sulavirtamittaukset tehdään normin ASTM D-1238 mukaisesti ja lämpötilassa 190 °C.

Yhtä sellaisten eteeni(ko)polymeerien valmistukseen, joilla on kapea MMD, soveltuvaa katalyyttiä kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 373 999; kyseinen katalyytti sisältää kiinteän katalyyttikomponentin, joka koostuu magnesiumkloridikantajalla olevasta titaaniyhdisteestä, alkyyli-Al-yhdisteestä ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä (ulkoisesta donorista), jona tulevat kysymykseen monoetterit, joiden kaava on  $\text{R}'\text{OR}''$ . Hyviä tuloksia, mitä tulee  
35 MMD:hen, saavutetaan ainoastaan silloin, kun kiinteä kom-

ponentti sisältää myös sisäisenä elektronien luovuttajana toimivaa yhdistettä (di-isobutyyliftalaattia).

Nyt on löydetty uusia katalyyttejä eteenin sekä sen ja yhden tai useamman olefiineista  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$  seosten polymerointiin, jotka katalyytit sisältävät tiettyjä ulkoisina elektronien luovuttajina toimivia yhdisteitä ja soveltuvat erityisesti sellaisten eteenin (ko)polymeerien valmistukseen, joilla on kapea MMD. Lisäksi, kun keksinnön mukaisia katalyyttejä käytetään PE-LLD:n valmistamiseen, saataville tuotteille on tunnusomaista, että ksyleeniliukoisten aineosien osuus niissä on alhainen, joka ominaisuus tekee niistä erityisen kiinnostavia sellaisia sovellutuksia ajatellen kuin kalvot ja elintarvikealalle tarkoitetut materiaalit. Polymeereilla, joita saadaan aikaan keksinnön mukaista katalyyttiä käyttämällä, on lisäksi kiinnostavat reologiset ominaisuudet sikäli, että liukoisten jakeiden rajaviskositeetti on suhteellisen suuri, mikä parantaa polymeerien työstettävyyttä. Huomattavia parannuksia on havaittu erityisesti prosesseissa erittäin pienitiheyksisten eteenikopolymeerien (PE-VLD ja PE-ULD) valmistamiseksi, joissa prosesseissa reaktorin sotkevat ilmiöt vähenevät merkittävästi. Keksinnön mukainen katalyytti sisältää reaktiotuotetta, jonka muodostavat

(a) kiinteä katalyyttikomponentti, joka sisältää aktiivisessa muodossa olevaa magnesiumhalogenidia, jolle on tunnusomaista röntgenspektri, jossa inaktiivisen kloridin spektrissä intensiivisin diffraktioviiva on pienentynyt intensiteetiltään ja jossa esiintyy halo, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt pienempien kulmien suuntaan suhteessa sellaisen viivan kulmaan, jolla on suurin intensiteetti, sekä titaaniyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden Ti-halogenisidoksen,

(b) alkyylialumiiniyhdiste ja

(c) ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste, joka on valittu dieettereistä;

jolloin mainittu yhdiste (c) kykenee tavanomaisissa

olosuhteissa reagoimaan  $\text{MgCl}_2$ :n mutta ei trietyyli-Al:n kanssa.

Edullisesti elektroneja luovuttava yhdiste c on dieetteri ja erityisesti 1,3-dieetteri.

- 5 Yhdisteen c reaktiivisuus trietyylialumiinin suhteen testataan käyttämällä Metrohm E 536 -potentiometriä, joka on varustettu titrauspöydällä E 535, automaattibyretillä E 552, magneettisekoittimella E 549 ja kennolla EA 880. Käytetään yhdistelmäelektrodia EA 281 (Pt/Ag/AgCl/3 M KCl).
- 10 Titrausaineena käytetään  $\text{AlEt}_3$ :n 0,5 M heksaaniliuosta, jota lisätään testattavan yhdisteen 0,5 M bentseeniliuokseen, ja työskennellään huoneenlämpötilassa typpikaasukehän alla. Yhdisteellä c ei ilmene mitään merkittävää jännitteen muutosta tai jännitteen hyppäystä titrauksen ek-
- 15 vivalenttipisteessä. Elektroneja luovuttavan yhdisteen c reaktiivisuus  $\text{MgCl}_2$ :n suhteen testataan seuraavissa olosuhteissa: Lasiseen  $100 \text{ cm}^3$ :n reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, laitetaan  $70 \text{ cm}^3$  n-heptaania, 12 mmol vedetöntä  $\text{MgCl}_2$ :a, joka on aktivoitu alla
- 20 kuvatulla tavalla, ja 2 mmol elektroneja luovuttavaa yhdistettä c. Seosta kuumennetaan 4 tuntia lämpötilassa  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (sekoitusnopeus 100 kierrosta/minuutti), sen jälkeen se suodatetaan ja kiinteä aine pestään huoneenlämpötilassa  $100 \text{ cm}^3$ :llä n-heptaania ja kuivataan. Kompleksoitunut yh-
- 25 disteen c määrä määritetään lisäämällä kiinteään aineeseen  $100 \text{ cm}^3$  etyylialkoholia ja tekemällä liuoksesta kaasukromatografia-analyysi. Kyseisessä standarditestissä käytettävä magnesiumkloridi valmistetaan seuraavasti: Litran tärymällyyn (Siebtechnikin valmistama Vibratom), joka sisältää
- 30 1,8 kg teräskuulia (halkaija 16 mm), laitetaan 50 g vedetöntä  $\text{MgCl}_2$ :a ja  $6,8 \text{ cm}^3$  1,2-dikloorietaania typpikaasukehän alle. Seosta jauhetaan huoneenlämpötilassa 96 tuntia ja saatavaa kiinteätä ainetta kuivataan 16 tuntia alipaineessa lämpötilassa  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 35 Kiinteän komponentin a sisältämä magnesiumhalogenidi on edullisesti aktiivisessa muodossa oleva magnesium-

kloridi. Olefiinien polymerointiin tarkoitettujen kiinteiden katalyyttikomponenttien valmistuksessa käytettävä magnesiumkloridin aktiivinen muoto on alalla tunnettu. Sitä kuvattiin ensimmäisen kerran US-patenttijulkaisuissa 5 4 495 338 ja 4 476 289 ja sille ilmoitettiin olevan tunnusomaista röntgenspektri, jossa inaktiivisen kloridin spektrissä intensiteetiltään suurimpana esiintyvä diffraktioviiva on pienentynyt ja jossa esiintyy halo, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt pienempien kulmien suuntaan 10 suhteessa viivaan, jolla on suurin intensiteetti.

Titaaniyhdisteistä, jotka sisältävät ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen, edullisia ovat sellaiset, joilla on kaava  $Ti(OR^{VIII})_{n-y}X_y$ , jossa  $R^{VIII}$  on 1 - 12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä tai ryhmä  $COR^{VIII}$ , n on titaanin valenssi ja y on jokin yhden ja n:n välillä oleva luku. 15

Kiinteä komponentti a voidaan valmistaa titaaniyhdisteen, jonka kaava on  $Ti(OR^{VIII})_{n-m}X_m$ , jossa n on titaanin valenssi ja m on nollan ja n:n välillä oleva luku, ja sellaisen magnesiumkloridin välisellä reaktiolla, joka saadaan dealkoholoimalla additiotuote  $MgCl_2 \cdot pR^{VIII}OH$ , jossa p on 1 - 20 6 ja  $R^{VIII}$  on 1 - 12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä. Reaktio voidaan valinnaisesti toteuttaa halogenoivan yhdisteen, pelkistävän yhdisteen tai molempien seoksen tai sellaisen yhdisteen, jolla on sekä halogenoiva että 25 pelkistävä vaikutus, ollessa läsnä.

Esimerkkejä kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksesta on esitetty US-patenttijulkaisuissa 4 218 339 ja 4 472 520, joissa esitettyihin kuvauksiin tässä viitataan. Kiinteitä katalyyttikomponentteja voidaan valmistaa myös 30 menetelmin, joita on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 748 221 ja 4 803 251. Erityisen edullisia ovat katalyyttikomponentit, joilla on säännöllinen muoto, esimerkiksi pallomainen tai lähes pallomainen muoto. Esimerkkejä mainituista komponenteista on esitetty US-patenttijulkaisussa 35 4 399 054 ja EP-hakemusjulkaisuissa 395 083, 553 805,



361 493, jossa esitettyyn kuvaukseen tässä viitataan. Edullisesti  $R^{VI}$  ja  $R^{VII}$  ovat metyyli-ryhmiä ja  $R$  ja  $R^I$ , jotka voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, ovat pro-  
 5 pyyli-, isopropyyli-, isobutyryli-, t-butyryli-, pentyryli-,  
 isopentyryli-, syklopentyryli-, heksyyli-, 1,5-dimetyyliheksyyli-,  
 sykloheksyyli-, metyyli-sykloheksyyli-, etyyli-sykloheksyyli-, heptyryli-, 3,7-dimetyylioktyryli- tai fenyyli-ryhmiä.

Eräitä esimerkkejä 1,3-dieettereistä, jotka ovat  
 10 käyttökelpoisia keksinnön mukaisissa katalyyteissä, ovat  
 2-metyyli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isobutyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-difenyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-dibentsyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-bis(sykloheksyyli-metyyli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-  
 15 isobutyryli-1,3-dibutoksipropaani, 2,2-di-isobutyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopentyryli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2,4-trimetyyli-1,3-dimetoksipentaani, 1,1-bis(metoksi-metyyli)sykloheksaani, ( $\pm$ )-2,2-bis(metoksi-metyyli)norbornaani, 2-isopropyyli-2-(3,7-dimetyylioktyryli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-sykloheksyyli-metyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isopentyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-sykloheksyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-syklopentyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-disyklopentyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2-heptyryli-2-pentyryli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-disykloheksyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-dipropyyli-1,3-dimetoksipropaani ja 2-isopropyyli-2-isobutyryli-1,3-dimetoksipropaani.

Keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää  
 30 prosesseissa eteenin sekä sen ja olefiinien  $CH_2=CHR^{VIII}$  seosten polymeroimiseksi, jossa kaavassa  $R^{VIII}$  on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiili-atomia, joko neste- tai kaasufaasissa, jolloin saadaan aikaan polymeereja, joille on tunnusomaista kapea MMD.  
 35 Voidaan esimerkiksi saada aikaan suuritiheyksisiä poly-

eteenejä (PE-HD; tiheys suurempi kuin  $0,940 \text{ g/cm}^3$ ), joihin kuuluu eteenin homopolymeereja ja eteenin ja 3 - 12 hiiliatomia sisältävien  $\alpha$ -olefiinien kopolymeereja; lineaarisia pienitiheyksisiä polyeteenejä (PE-LLD, tiheys pienempi kuin  $0,940 \text{ g/cm}^3$ ); hyvin pienitiheyksisiä ja ultrapienitiheyksisiä polyeteenejä (PE-VLD ja PE-ULD, tiheys vastaavasti pienempi kuin  $0,920 \text{ g/cm}^3$  ja korkeintaan  $0,880 \text{ g/cm}^3$ ), jotka koostuvat eteenin ja yhden tai useamman 3 - 12 hiiliatomia sisältävän  $\alpha$ -olefiinin kopolymeereista ja joissa eteenistä peräisin olevien yksikköjen osuus on yli 80 mol-%.

Seuraavat esimerkit valaisevat tätä keksintöä tarkemmin. Luonnollisesti muutoksia voidaan tehdä poikkeamatta tämän keksinnön piiristä.

Ilmoitetut ominaisuudet määritetään seuraavin menetelmin:

Sulavirta E: ASTM D-1238

Sulavirta F: ASTM D-1238

Soluvuus: Aika, jonka 100 g polymeeria tarvitsee soluakseen läpi suppilon, jonka ulosmenoaukon halkaisija on 1,5 cm ja seinämien kaltevuus pystysuoraan nähden on  $20^\circ$ .

Irtotiheys: DIN 53 194

Polymeerihiukkasten muoto ja raekokojakautuma: ASTM D-1921-63

Ksyleeniliukoisten aineosien osuus: Määrittäminen lämpötilassa  $25^\circ\text{C}$

Komonomeerin osuus: Komonomeerin määrä painoprosentteina IR-spektrin perusteella määritettynä

Todellinen tiheys: ASTM D-792

Rajaviskositeetti: ASTM 2857-70.

**Pallomaisen kantaja-aineen ( $\text{MgCl}_2$ :n ja EtOH:n välisen additiotuotteen) valmistus**

Magnesiumkloridi-alkoholiadditiotuote valmistettiin noudattamalla menetelmää, jota on kuvattu US-patenttijulkaisun 4 399 054 esimerkissä 2, mutta käyttämällä kierrosnopeuden  $10\,000 \text{ min}^{-1}$  sijasta kierrosnopeutta

2000 min<sup>-1</sup>. Noin 3 moolia alkoholia sisältävän additio-  
tuotteen keskimääräinen hiukkaskoko oli noin 60 µm vaih-  
teluvälin ollessa noin 30 - 90 µm.

**Yleinen menetelmä kiinteän komponentin valmistami-  
seksi**

5

Edellä mainituin menetelmin valmistettua pallomaista  
kantaja-ainetta lämpökäsiteltiin N<sub>2</sub>-virran alla lämpötila-  
alueella 50 - 150 °C, kunnes saatiin pallomaisia hiukkasia,  
joissa jäljelle jääneen alkoholin pitoisuus oli noin 35 %  
10 (1,1 moolia alkoholia kutakin moolia kohden MgCl<sub>2</sub>:a).

Tätä kantaja-ainetta (300 g) laitettiin 5000 cm<sup>3</sup>:n  
reaktioastiaan ja suspendoitiin vedettömään heksaaniin  
(3000 cm<sup>3</sup>). Samalla kun sekoitettiin huoneenlämpötilassa,  
lisättiin hitaasti AlEt<sub>3</sub>:a (130 g) heksaaniin liuotettuna  
15 (107 g/dm<sup>3</sup>). Seos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C ja pidet-  
tiin mainitussa lämpötilassa 60 minuuttia. Sekoitus lope-  
tettiin ja seoksen annettiin laskeutua, ja kirkas faasi  
erotettiin. Käsittely toistettiin vielä kahdella lisäerällä  
AlEt<sub>3</sub>:a samoissa olosuhteissa. Sen jälkeen sakka pestiin  
20 kolmesti vedettömällä heksaanilla ja kuivattiin lämpöti-  
lassa 50 °C. Näin saadulla kantaja-aineella oli seuraavat  
ominaisuudet:

Jäljelle jäänyt OEt-määrä: 5,5 paino-%

Jäljelle jäänyt Al-määrä: 3,6 paino-%

25 Mg-pitoisuus: 20,4 paino-%

5000 cm<sup>3</sup>:n reaktioastiaan laitettiin kantaja-ainetta  
(260 g) ja vedetöntä heksaania (3000 cm<sup>3</sup>). Seosta sekoitet-  
tiin ja siihen lisättiin 30 minuutin aikana Ti(OBu)<sub>4</sub>  
(242 g) huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin 30 mi-  
30 nuuttia lisää, ja sen jälkeen lisättiin huoneenlämpötilas-  
sa 30 minuutin aikana SiCl<sub>4</sub> (350 g) laimennettuna heksaa-  
nilla (250 cm<sup>3</sup>). Koko seos kuumennettiin 40 minuutin aikana  
lämpötilaan 65 °C ja pidettiin mainitussa lämpötilassa 3

tuntia, ja sen jälkeen nestefaasi erotettiin laskeuttamalla ja käyttämällä lappoa.

Sen jälkeen tehtiin 7 pesua heksaanilla (3000 cm<sup>3</sup>/kerta), joista 3 lämpötilassa 60 °C ja 4 huoneen-  
5 lämpötilassa. Pallomaisessa muodossa saatu komponentti kuivattiin alipaineessa lämpötilassa 50 °C.

Sen ominaisuudet olivat seuraavat:

Titaanin kokonaispitoisuus: 3,4 paino-%

Mg-pitoisuus: 17,1 paino-%

10 Si-pitoisuus: 0,9 paino-%

Cl-pitoisuus: 57,4 paino-%

Jäljelle jääneen Al:n pitoisuus: 1,3 paino-%

OEt-pitoisuus: 2,9 paino-%

OBu-pitoisuus: 13,2 paino-%

15 **Esimerkki 1**

**Eteenin kopolymerointi 1-buteenin kanssa (PE-LLD)**

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm<sup>3</sup>:n autoklaaviin, josta poistettiin kaasut typpivirran alla lämpötilassa 70 °C (2 tuntia) ja joka pestiin sen jälkeen  
20 vedettömällä propaanilla, laitettiin kiinteätä komponenttia (0,01 g), AlEt<sub>3</sub>:a (0,96 g) ja 2-isopropyyli-1-isopenyyli-1,3-dimetoksipropania (elektroneja luovuttava yhdiste c) sekoitettuna heksaanin (25 cm<sup>3</sup>). AlEt<sub>3</sub>:n ja elektroneja luovuttavan yhdisteen moolisuhde oli 60.  
25 Lopuksi lisättiin vedetöntä propaania (800 g). Koko seos kuumennettiin lämpötilaan 75 °C, ja sen jälkeen lisättiin H<sub>2</sub>:ä (osapaineeksi 2 bar) samanaikaisesti eteenin (osapaineeksi 7 bar) ja 1-buteenin (350 g) kanssa. Polymeroinnin aikana eteenin osapaine pidettiin vakiona ja lisättiin 3 g  
30 1-buteenia kutakin syötettyä 30 g grammaa kohden eteeniä. Kolmen tunnin kuluttua reaktio pysäytettiin poistamalla reagenssit ja propaani välittömästi. Polymeroinnin tulokset on esitetty taulukossa 1.

**Esimerkki 2 (vertailu)**

Polymerointi toteutettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että ei käytetty elektroneja luovuttavaa komponenttia c. Polymeroinnin tulokset on esitetty taulukossa 1.

**Esimerkki 3**

Käytettiin samaa katalyyttiä kuin esimerkissä 1 sillä erotuksella, että käytetty elektroneja luovuttava yhdiste c oli 2,2-di-isobutyli-1,3-dimetoksipropaani. Polymerointi toteutettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 sillä erotuksella, että 3 tuntia lämpötilassa 75 °C polymeroimisen sijasta polymeroitiin 30 minuuttia lämpötilassa 30 °C ja 2,5 tuntia lämpötilassa 75 °C. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

**Esimerkki 4**

Polymerointi toteutettiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 3 ainoana erona se, että käytetty elektroneja luovuttava yhdiste c oli 2,2-difenyli-1,3-dimetoksipropaani. Polymeroinnin tulokset on esitetty taulukossa 1.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20

21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

112239

Taulukko 1

Esim. nro	Saanto (kg <sub>poi.</sub> /g <sub>kat.</sub> )	Sulavirta E (g/10 min)	F/E	Irtotiheys (g/cm <sup>3</sup> )	Tiheys (g/cm <sup>3</sup> )	Sitoutuneen buteenin osuus (paino-%)	Ksyleeniin liukene- mattoman jakeen osuus (paino-%)
1	17,4	1	25,5	0,315	0,9213	8,4	87,54
2	22,5	1	30,0	0,31	0,9205	8,7	82,61
(vert.)							11
3	17,0	1	25,9	0,33	0,9259	3,6	94,74
4	13,8	1	24,2	0,335	0,925	4,6	93,10

112239

### Patenttivaatimukset

1. Katalyytti, joka soveltuu eteenin sekä sen ja olefiinien  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$  seosten polymerointiin, jossa kaavassa  $\text{R}^{\text{VIII}}$  on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että se sisältää reaktiotuotetta, jonka muodostavat

(a) kiinteä katalyyttikomponentti, joka sisältää aktiivisessa muodossa olevaa magnesiumhalogenidia, jolle on tunnusomaista röntgenspektri, jossa inaktiivisen kloridin spektrissä intensiivisin diffraktioviiva on pienentynyt intensiteetiltään ja jossa esiintyy halo, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt pienempien kulmien suuntaan suhteessa sellaisen viivan kulmaan, jolla on suurin intensiteetti, sekä titaaniyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen,

(b) alkyylialumiiniyhdiste ja

(c) ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste, joka on valittu dieettereistä;

jolloin mainittu yhdiste (c) kykenee tavanomaisissa olosuhteissa reagoimaan  $\text{MgCl}_2$ :n mutta ei trietyyli-Al:n kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että elektroneja luovuttava yhdiste (c) on 1,3-dieetteri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että magnesiumhalogenidi on magnesiumkloridi ja titaaniyhdiste on yhdiste, jonka kaava on



jossa  $\text{R}^{\text{IX}}$  on 1 - 12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä tai ryhmä  $\text{COR}^{\text{IX}}$ , X on halogeeni, n on titaanin valenssi ja y on jokin yhden ja n:n välillä oleva luku.



t-butylyli-, pentyyli-, isopentyyli-, syklopentyyli-, heksyyli-, 1,5-dimetyyliheksyyli-, sykloheksyyli-, metyyli-sykloheksyyli-, etyyli-sykloheksyyli-, heptyyli-, 3,7-dimetyylioktyyli- tai fenyyli-ryhmiä.

5           7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että elektroneja luovuttava yhdiste (c) on 2-metyyli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isobutyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-difenyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-dibentsyyli-1,3-dimetoksipropaani, 10 2,2-bis(sykloheksyyli-metyyli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isobutyli-1,3-dibutoksipropaani, 2,2-di-isobutyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopentyli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2,4-trimetyyli-1,3-dimetoksipentaani, 1,1-bis(metoksimetyyli)sykloheksaani, (±)-2,2-bis(metoksi- 15 metyyli)norbornaani, 2-isopropyyli-2-(3,7-dimetyylioktyyli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-sykloheksyyli-metyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isopentyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-sykloheksyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-isopropyyli-2-syklopentyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-disyklopentyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-heptyyli-2-pentyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-disykloheksyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-dipropyyli-1,3-dimetoksipropaani tai 2-isopropyyli-2-isobutyli-1,3-dimetoksipropaani.

25           8. Menetelmä eteenin sekä sen ja olefiinien  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$  seosten polymeroimiseksi, jossa kaavassa  $\text{R}^{\text{VIII}}$  on alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka sisältää 1 - 12 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymerointi toteutetaan sellaisen katalyytin läsnä olles- 30 sa, joka sisältää reaktiotuotetta, jonka muodostavat (a) kiinteä katalyyttikomponentti, joka sisältää aktiivisessa muodossa olevaa magnesiumhalogenidia, jolle on tunnusomaista röntgenspektri, jossa inaktiivisen kloridin spektrissä intensiivisin diffraktioviiva on pienentynyt 35 intensiteetiltään ja jossa esiintyy halo, jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt pienempien kulmien suuntaan

suhteessa sellaisen viivan kulmaan, jolla on suurin intensiteetti, sekä titaaniyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen,

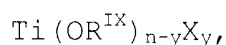
(b) alkyylialumiiniyhdiste ja

5 (c) ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste, joka on valittu dieettereistä,

jolloin mainittu yhdiste (c) kykenee tavanomaisissa olosuhteissa reagoimaan  $MgCl_2:n$  mutta ei trietyyli-Al:n kanssa.

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elektroneja luovuttava yhdiste (c) on 1,3-dieetteri.

15 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että magnesiumhalogenidi on magnesiumkloridi ja titaaniyhdiste on yhdiste, jonka kaava on

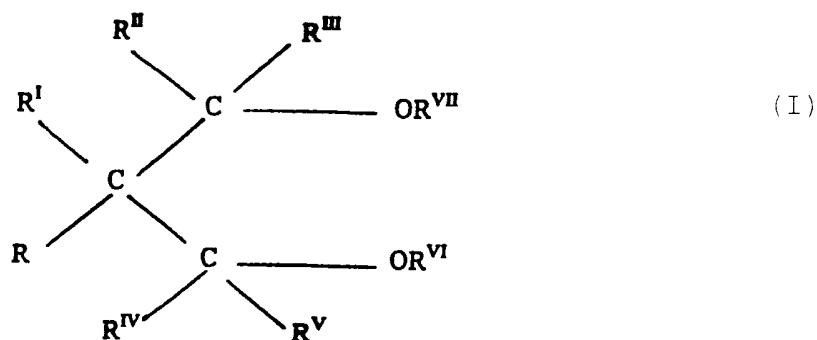


20 jossa  $R^{IX}$  on 1 - 12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä tai ryhmä  $COR^{IX}$ , X on halogeeni, n on titaanin valenssi ja y on jokin yhden ja n:n välillä oleva luku.

25 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että magnesiumkloridi on saatu aikaan dealkoholoimalla additiotuote  $MgCl_2 \cdot PR^XOH$ , jossa n on 1 - 6 ja  $R^X$  on 1 - 12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä.

30 12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elektroneja luovuttava yhdiste (c) on 1,3-dieetteri, joka vastaa kaavaa (I),

30



35

jossa  $R$ ,  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$ ,  $R^{IV}$  ja  $R^V$ , jotka voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, ovat vetyjä tai suoraketjuisia tai haaroittuneita alkyyliryhmiä, sykloalkyyli-, aryyli-, alkyyliaryyli- tai aryylialkyyliiryhmiä, jotka sisältävät  
5 1 - 18 hiiliatomia, sillä varauksella, että  $R$  ja  $R^I$  eivät molemmat voi olla vetyjä; ja  $R^{VI}$  ja  $R^{VII}$ , jotka voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, ovat suoraketjuisia tai haaroittuneita alkyyliryhmiä, sykloalkyyli-, aryyli-, alkyyliaryyli- tai aryylialkyyliiryhmiä, jotka sisältävät  
10 1 - 18 hiiliatomia; kun ryhmät  $R^I - R^V$  ovat vetyjä ja  $R^{VI}$  ja  $R^{VII}$  ovat metyyliiryhmiä,  $R$  ei voi olla metyyliiryhmä; ainakin kaksi mainituista ryhmistä  $R - R^{VII}$  voi olla liittyneinä yhteen, jolloin muodostuu yksi tai useampia ren-  
gasrakenteita.

15 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  $R^{VI}$  ja  $R^{VII}$  ovat metyyliiryhmiä ja  $R$  ja  $R^I$ , jotka voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, ovat propyyli-, isopropyyli-, isobutylyli-,  
t-butylyli-, pentylyli-, isopentylyli-, syklopentylyli-, heksy-  
20 yyli-, 1,5-dimetyyliheksyyli-, sykloheksyyli-, metyyli-  
sykloheksyyli-, etyylisykloheksyyli-, heptylyli-, 3,7-dimet-  
yylioktyyli- tai fenyyliiryhmiä.

14. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elektroneja luovuttava yhdiste  
25 (c) on 2-metyyli-2-isopropyyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-  
di-isobutylyli-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-difenyyli-1,3-  
dimetoksipropaani, 2,2-dibentsyyli-1,3-dimetoksipropaani,  
2,2-bis(sykloheksyyli-metyyli)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-  
di-isobutylyli-1,3-dibutoksipropaani, 2,2-di-isobutylyli-1,3-  
30 dimetoksipropaani, 2-isopentylyli-2-isopropyyli-1,3-dimet-  
oksipropaani, 2,2,4-trimetyyli-1,3-dimetoksipentaani, 1,1-  
bis(metoksimetyyli)sykloheksaani, ( $\pm$ )-2,2-bis(metoksi-  
metyyli)norbornaani, 2-isopropyyli-2-(3,7-dimetyylioktyy-  
li)-1,3-dimetoksipropaani, 2,2-di-isopropyyli-1,3-dimetok-  
35 sipropaani, 2-isopropyyli-2-sykloheksyyli-metyyli-1,3-dimet-  
oksipropaani, 2,2-di-isopentylyli-1,3-dimetoksipropaani, 2-



**Patentkrav**

1. Katalysator, som lämpar sig för polymerisation av eten och blandningar därav med olefiner  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$ , i vilken formel  $\text{R}^{\text{VIII}}$  är en alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupp, som innehåller 1 - 12 kolatomer, kännetecknad av att den innehåller en reaktionsprodukt bestående av

(a) en fast katalysatorkomponent, som innehåller en magnesiumhalogenid i aktiv form, som kännetecknas av ett röntgenspektrum, där den mest intensiva diffraktionslinjen i det inaktiva kloridets spektrum har förminskad intensitet och där halo förekommer, vars maximala intensitet har förskjutits i riktning mot de mindre vinklarna i förhållande till en sådan linjes vinkel som har den största intensiteten, samt en titanförening som innehåller åtminstone en Ti-halogenbindning,

(b) en alkylaluminiumförening och

(c) en yttre elektronavgivande förening, som har valts från dieter;

varvid nämnda förening (c) under konventionella förhållanden förmår reagera med  $\text{MgCl}_2$  men inte med trietyl-Al.

2. Katalysator enligt patentkrav 1, kännetecknad av att den elektronavgivande föreningen (c) är 1,3-dieter.

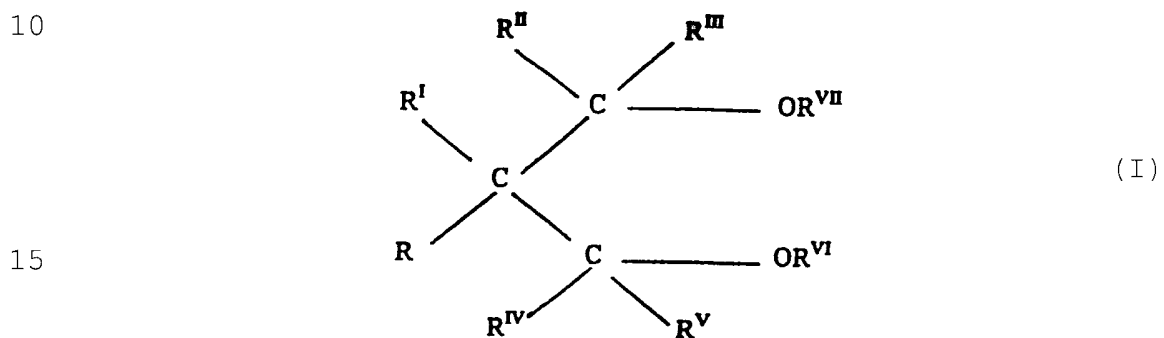
3. Katalysator enligt patentkrav 1, kännetecknad av att magnesiumhalogeniden är magnesiumklorid och titanföreningen är en förening med formeln

$$\text{Ti}(\text{OR}^{\text{IX}})_{n-y}\text{X}_y,$$

där  $\text{R}^{\text{IX}}$  är en kolvätegrupp som innehåller 1 - 12 kolatomer eller en grupp  $\text{COR}^{\text{IX}}$ , X är halogen, n är titanets valens och y är ett tal mellan ett och n.

4. Katalysator enligt patentkrav 3, kännetecknad av att magnesiumklorid har åstadkommit genom dealkoholisering av additionsprodukten  $MgCl_2 \cdot PR^X OH$ , där P är 1 - 6 och  $R^X$  är en kolvätegrupp som innehåller 1 - 12 kolatomer.

5. Katalysator enligt patentkrav 1, kännetecknad av att den elektronavgivande föreningen (c) är en 1,3-dieter, som motsvarar formeln (I)



där R,  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$ ,  $R^{IV}$  och  $R^V$ , som kan vara sinsemellan  
 20 lika eller olika, är väte eller rakkedjade eller förgrenade alkylgrupper, cykloalkyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylgrupper, som innehåller 1 - 18 kolatomer, förutsatt att R och  $R^I$  inte båda kan vara väte;  $R^{VI}$  och  $R^{VII}$ , som kan vara sinsemellan lika eller olika, är  
 25 rakkedjade eller förgrenade alkylgrupper, cykloalkyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylgrupper, som innehåller 1 - 18 kolatomer; när grupperna  $R^I$ - $R^V$  är väte och  $R^{VI}$  och  $R^{VII}$  är metylgrupper, kan R inte vara en metylgrupp; åtminstone två av nämnda grupper  $R$ - $R^{VII}$  kan vara  
 30 sammanlänkade, varvid en eller flera ringkonstruktioner bildas.

6. Katalysator enligt patentkrav 5, kännetecknad av att  $R^{VI}$  och  $R^{VII}$  är metylgrupper och R och  $R^I$ ,  
 35 isopropyl-, isobutyl-, t-butyl-, pentyl-, isopentyl-,

cyklopentyl-, hexyl-, 1,5-dimetylhexyl-, cyklohexyl-, metylcyklohexyl-, etylcyklohexyl-, heptyl-, 3,7-dimetyloktyl- eller fenylgrupper.

7. Katalysator enligt patentkrav 1, kännetecknad av att den elektronavgivande föreningen (c) är 2-metyl-2-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isobutyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-difenyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dibensyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-bis(cyklohexylmetyl)-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isobutyl-1,3-dibutoxipropan, 2,2-di-isobutyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2,4-trimetyl-1,3-dimetoxipentan, 1,1-bis(metoximetyl)cyklohexan, ( $\pm$ )-2,2-bis(metoximetyl)-norbornan, 2-isopropyl-2-(3,7-dimetyloktyl)-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklohexylmetyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dicyklopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2-heptyl-2-pentyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dipropyl-1,3-dimetoxipropan eller 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimetoxipropan.

8. Förfarande för polymerisation av eten och blandningar därav med olefiner  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$ , i vilken formel  $\text{R}^{\text{VIII}}$  är en alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupp, som innehåller 1 - 12 kolatomer, kännetecknat av att nämnda polymerisation förverkligas i närvaro av en sådan katalysator som innehåller en reaktionsprodukt bestående av

(a) en fast katalysatorkomponent, som innehåller en magnesiumhalogenid i aktiv form, som kännetecknas av ett röntgenspektrum, där den mest intensiva diffraktionslinjen i det inaktiva kloridets spektrum har förminskad intensitet och där halo förekommer, vars maximala intensitet har förskjutits i riktning mot de mindre vinklarna i förhållande till en sådan linjes vinkel

som har den största intensiteten, samt en titanförening som innehåller åtminstone en Ti-halogenbindning,

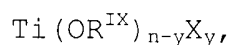
(b) en alkylaluminiumförening och

(c) en yttre elektronavgivande förening, som har  
5 valts från dietrar;

varvid nämnda förening (c) under konventionella förhållanden förmår reagera med  $MgCl_2$  men inte med trietyl-Al.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att den elektronavgivande föreningen (c) är 1,3-dieter.  
10

10. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att magnesiumhalogeniden är magnesiumklorid och titanföreningen är en förening med formeln  
15

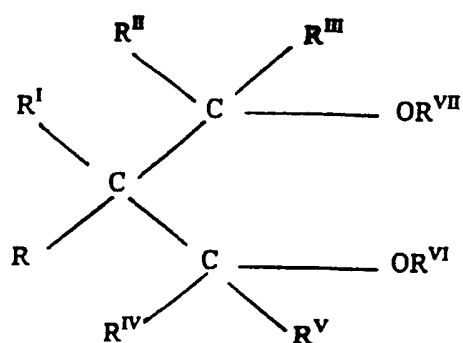


där  $R^{IX}$  är en kolvätegrupp som innehåller 1 - 12 kolatomer eller en grupp  $COR^{IX}$ , X är halogen, n är titanets valens  
20 och y är ett tal mellan ett och n.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, kännetecknat av att magnesiumklorid har åstadkommit genom dealkoholisering av additionsprodukten  $MgCl_2 \cdot PR^XOH$ , där n är 1 - 6 och  $R^X$  är en kolvätegrupp som innehåller 1 - 12  
25 kolatomer.

12. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att den elektronavgivande föreningen (c) är en 1,3-dieter, som motsvarar formeln (I)

30



(I)

där R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> och R<sup>V</sup>, som kan vara sinsemellan lika eller olika, är väte eller rakkedjade eller förgrenade alkylgrupper, cykloalkyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylgrupper, som innehåller 1 - 18 kolatomer, 5 förutsatt att R och R<sup>I</sup> inte båda kan vara väte; R<sup>VI</sup> och R<sup>VII</sup>, som kan vara sinsemellan lika eller olika, är rakkedjade eller förgrenade alkylgrupper, cykloalkyl-, aryl-, alkylaryl- eller arylalkylgrupper, som innehåller 1 - 18 kolatomer; när grupperna R<sup>I</sup>-R<sup>V</sup> är väte och R<sup>VI</sup> och 10 R<sup>VIII</sup> är metylgrupper, kan R inte vara en metylgrupp; åtminstone två av nämnda grupper R-R<sup>VII</sup> kan vara sammanlänkade, varvid en eller flera ringkonstruktioner bildas.

13. Förfarande enligt patentkrav 12, känne- 15 tecknat av att R<sup>VI</sup> och R<sup>VII</sup> är metylgrupper och R och R<sup>I</sup>, som kan vara sinsemellan lika eller olika, är propyl-, isopropyl-, isobutyl-, t-butyl-, pentyl-, isopentyl-, cyklopentyl-, hexyl-, 1,5-dimetylhexyl-, cyklohexyl-, metylcyklohexyl-, etylcyklohexyl-, heptyl-, 3,7-dimet- 20 yloktyl- eller fenylgrupper.

14. Förfarande enligt patentkrav 8, känne- tecknat av att den elektronavgivande föreningen (c) är 2-metyl-2-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isobutyl- 1,3-dimetoxipropan, 2,2-difenyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2- 25 dibensyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-bis(cyklohexylmetyl)-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isobutyl-1,3-dibutoxipropan, 2,2-di-isobutyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2,4-trimetyl-1,3-dimetoxipentan, 1,1-bis(metoximetyl)cyklohexan, (±)-2,2-bis(metoximetyl)nor- 30 bornan, 2-isopropyl-2-(3,7-dimetyloktyl)-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isopropyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklohexylmetyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-isopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dicyklopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2-heptyl-2-pent- 35 yl-1,3-dimetoxipropan, 2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimet-

oxipropan, 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-  
propyl-1,3-dimetoxipropan eller 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-  
dimetoxipropan.

15. Förfarande enligt ett eller flera av  
5 patentkraven 8 - 14, kännetecknat av att polymeren  
som skall åstadkommas innehåller högst 20 mol-% av en  
eller flera olefiner  $\text{CH}_2\text{CHR}^{\text{VIII}}$ .

16. Förfarande enligt patentkrav 15, känne-  
tecknat av att olefinet  $\text{CH}_2\text{CHR}^{\text{VIII}}$  är 1-buten, 1-penten,  
10 4-metyl-1-penten, 1-hexen eller 1-okten.

