



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75843  
**UTLÄGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentski myöntöty  
Patent melisat 08 02 1963

(51) Kv.lk./Int.Cl. C 08 F 4/64, 4/02, 10/00

## SUOMI-FINLAND

(FI)	(21) Patentihakemus - Patentansökning	861387
	(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.86
<b>Patentti- ja rekisterihallitus</b>	(23) Aikupäivä - Giltighetsdag	01.04.86
<b>Patent- och registerstyrelsen</b>	(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.10.87
	(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
	(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
	(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, Suomi-Finland(FI)

(72) Thomas Garoff, Helsingfors, Suomi-Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Katalyyttikomponentteja alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten ja menetelmä niiden valmistamiseksi - Katalytkomponenter för polymeringskatalyter av alfaolefiner och förfarande för deras framställning

### (57)Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu katalyyttikomponenttiin sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa ja menetelmän sen valmistamiseksi. Katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

a) saattamalla magnesiumsulfaattia vesiliuoksen tai alkoholisuspension muodossa kosketukseen barium- tai kalsiumkloridin vesi- tai alkoholiliuoksen kanssa ja erottamalla liuoksesta tai suspensiosta liukenematon osa

b) valinnaisesti haihuttamalla liuos kuiviin ja kuumentamalla saatua jähnnöstä lämpötilassa 130-150 °C sekä liuottamalla jähnnös alkoholiin, mikäli vaiheessa a) on käytetty liuottimena vettä

c) kuivamalla magnesiumkomponentin alkoholiliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella ja

d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti alkoholiliuoksesta;

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

## (57) Sammandrag

Uppfinningen avser en katalytiskkomponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektrondonor samt en fast katalytiskkomponent som innehåller magnesium, som erhållits under det att den fasta bärämskomponenten som innehåller magnesium reagerat med en titanhalogenförening, och ett förfarande för framställning av denna. Katalytiskkomponenten har bildats genom att bringa en fast bärämskomponent, som framställts

- a) genom att bringa magnesiumsulfat i form av en vattenlösning eller alkoholsuspension i kontakt med en vatten- eller alkohollösning av barium- eller kalciumklorid och genom separering av den olösliga delen ur lösningen eller suspensionen
  - b) valbart genom indunstning av lösningen och upphettning av den erhållna resten vid en temperatur av 130-150 °C samt upplösning av resten i alkohol, ifall man använt vatten som lösningsmedel i skede a)
  - c) genom torkning av magnesiumkomponentens alkohollösning genom stegvis azeotropdestillering, och
  - d) genom utfällning av den fasta bärämskomponenten ur alkohollösningen;
- att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektrondonor eller utan elektrondonor.

1 Katalyyttikomponentteja alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten ja menetelmä niiden valmistamiseksi  
Katalytkomponenter för polymeriseringskatalyter av alfaolefiner och förfarande för deras framställning

5

Keksintö koskee katalyyttikomponentteja sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, 10 elektronidonorista sekä kiinteästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän yhdisteen reagoiessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa. Keksintö koskee myös menetelmää näiden katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sekä menetelmää alfaolefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi näitä katalyyttikomponentteja hyväksikäyttäen.

15

Alfaolefiinien polymeroimiseksi tunnetaan korkean aktiivisuuden omaavia katalyyttejä, jotka on valmistettu alumiinialkylyyhdisteestä, elektronidonorista sekä erilaisia magnesiumyhdisteitä käsittävällä kantoaineella olevasta halogenoidusta titaaniyhdisteestä. Magnesiumyhdisteenä on taval- 20 lisesti käytetty kloorattuja magnesiumyhdisteitä, jotka voivat olla mm. vedetöntä magnesiumdikloridia yksin tai yhdessä muiden magnesiumyhdisteiden kanssa tai orgaanista magnesiumyhdistettä, joka on valmistettu halogenoimalla orgaanisia magnesiumyhdisteitä klooria sisältävien yhdisteiden avulla.

25

Tämäntyyppisissä polymerointikatalyyteissä kiinteän kantoainekomponentin ominaisuuksilla on huomattava vaikutus lopullisen katalyytin ominaisuuksiin, esimerkiksi aktiivisuuteen. Näihin ominaisuuksiin voidaan oleellisesti vaikuttaa kantoainekomponentin valmistustavalla.

30

Esilläoleva keksintö koskee katalyyttikomponentteja, joissa kantoainekomponentti on valmistettu magnesiumsulfaatista tai magnesiumsulfaattia sisältävistä yhdisteistä, jotka voivat olla luonnonmineraaleja tai syntetettisiä mineraaleja.

35

Erilaisten magnesiumsuolojen käyttö kantoaineena titaanihalogeenilla käsitellyille magnesiumklorideille valmistettaessa katalyyttikompo-

1 nentteja olefiinien polymerointia varten on ennestään tunnettua. On  
kuitenkin osoittautunut vaikeaksi valmistaa pelkästään magnesium-  
sulfaatista aktiivisia Ziegler-Natta katalyyttejä varsinkin propeenin  
polymerointiprosesseja varten, koska katalyytit kyseisiä prosesseja  
5 varten ovat hyvin herkkiä kosteudelle ja kantoaineen sisältämälle kide-  
vedelle. Jo pienetkin kidevesimäärät pienentävät merkittävästi kata-  
lyytin aktiivisuutta. Magnesiumsulfaatti ja sitä sisältävät mineraalit  
sisältävät yleensä huomattavia määriä kidevettä eivätkä siten sovel-  
lu propeenin polymerointikatalyytteihin.

10

Keksinnön kohteena ovat katalyyttikomponentit sellaisia alfaolefiinien  
polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdis-  
teestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä katalyyttikompo-  
nentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekom-  
15 ponentin reagoissa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa ja joissa ei ole  
edellämainittuja haittoja ja soveltuvat siten käytettäväksi propeenin  
polymeroinnissa.

Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti on tunnettu siitä, että se on  
20 muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

a) saattamalla magnesiumsulfaattia vesiliuoksena tai suspensiona alko-  
holissa, joka on valittu ryhmästä metanoli, etanoli ja propanoli koske-  
tukseen barium- tai kalsiumkloridin vesi- tai alkoholiliuoksen kanssa ja  
25 erottamalla liuoksesta tai suspensiosta liukenematon osa

b) valinnaisesti haihduttamalla liuos kuiviin ja kuumentamalla saatua  
jäännöstä lämpötilassa 130-150 °C sekä liuottamalla jäännös alkoholiin,  
mikäli vaiheessa a) on käytetty liuottimena vettä

30

c) kuivaamalla magnesiumkomponentin alkoholiliuos jaksottaisella atseo-  
trooppitislauksella ja

d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti alkoholiliuoksesta;

35

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin  
läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.

- 1 Keksintö koskee myös menetelmää katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu
- 5 magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa. Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- a) saattamalla magnesiumsulfaattia vesiliuoksena tai suspensiona alko-
- 10 holissa, joka on valittu ryhmästä metanoli, etanoli ja propanoli, kosketukseen barium- tai kalsiumkloridin vesi- tai alkoholiliuoksen kanssa ja erottamalla liuoksesta tai suspensiosta liukenematon osa
- b) valinnaisesti haihduttamalla liuos kuiviin ja kuumentamalla saatua
- 15 jäännöstä lämpötilassa 130-150 °C sekä liuottamalla jäännös alkoholiin, mikäli vaiheessa a) on käytetty liuottimena vettä
- c) kuivaamalla magnesiumkomponentin alkoholiliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella ja
- 20 d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti alkoholiliuoksesta;
- saatetaan reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonorina.
- 25 Keksinnön mukainen katalyyttikomponentti ja siinä käytetty kantoainekomponentti antaa useita etuja verrattuna tavanomaisilla synteositeknikoilla valmistettuihin magnesiumia sisältäviin kantoainekomponentteihin. Lähtöaineena voidaan käyttää kidevedellisiä tai kuivia magnesiumsulfaatteja. Synteesi on yksinkertainen varsinkin käytettäessä liuottimena
- 30 alkoholeja. Paitsi puhtaita magnesiumsulfaatteja voidaan keksinnön mukaisia katalyyttikomponentteja valmistaa myös hyvin monista sulfaattipitoisista magnesiummineraaleista, jotka voivat sisältää 1-15 mol kidevettä.
- 35 Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia valmistettaessa ensimmäisenä vaiheena on liuoksen tai suspension muodostaminen lähtöaineena käytet-

1 tävästä magnesiumsulfaattista. Liuottimena voidaan käyttää vettä tai alko-  
holeja, kuten metanolia, etanolia tai propanolia. Alkoholia käytettäessä  
saadaan magnesiumsulfaatin suspensio, kun taas vettä käytettäessä saa-  
5 daan liuos. Tällöin liuottamiseen käytettävä vesi joudutaan myöhemmässä  
vaiheessa poistamaan. Suositeltava alkoholi on etanoli. Magnesiumsul-  
faatin määrä liuoksessa tai suspensiossa voi vaihdella laajoissa ra-  
joissa. Käyttökelpoinen alue on 1-50 p-% magnesiumsulfaattia.

Magnesiumsulfaattiliuoksen tai -suspension saattaminen kosketukseen  
10 barium- tai kalsiumkloridin kanssa suoritetaan keksinnön mukaisesti  
mieluummin siten, että barium- tai kalsiumkloridista valmistetaan vesi-  
tai alkoholiliuos, jonka väkevyys voi vaihdella 1 %:sta kyllästettyyn  
liuokseen asti. Magnesiumsulfaattiliuos tai -suspensio sekoitetaan  
sitten barium- tai kalsiumkloridiliuoksen kanssa, jolloin saostuu barium-  
15 tai kalsiumsulfaattia. Barium- tai kalsiumkloridiliuosta käytetään  
edullisesti magnesiumiin nähden stökiometrisessä suhteessa, joskaan tämä  
ei ole välttämätöntä.

Saostunut barium- tai kalsiumsulfaatti voidaan helposti erottaa liuok-  
20 sesta sentrifugoimalla tai sedimentoimalla. Mikäli liuottimena on käy-  
tetty alkoholia, voidaan kirkas magnesiumkomponentin sisältävä liuos  
johtaa suoraan kideveden poistovaiheeseen. Mikäli liuottimena on käytetty  
vettä, haihdutetaan kirkas magnesiumkomponentin sisältävä liuos kuiviin  
ja kuumennetaan lievästi lämpötilassa 110-130 °C ylimääräisen veden  
25 poistamiseksi ja kideveden määrän vähentämiseksi. Kuumennusaika voi  
vaihdella 0,5 tunnista 2 tuntiin, jonka jälkeen jäännös liuotetaan alko-  
holiin, mieluummin etanoliin ja johdetaan kideveden poistovaiheeseen.

Keksinnön mukaisesti kidevesi poistetaan tislaamalla jaksottaisen atseo-  
30 trooppitislauksen avulla. Tislauksen aikana liuoksesta poistuu alkoholin  
ja veden seosta, jolloin uutta kidevettä siirtyy alkoholiliuokseen.  
Lisäämällä uutta vedetöntä alkoholia ja tislaamalla toistuvasti saadaan  
kidevesi poistetuksi kokonaan magnesiumkomponentista.

35 Tarvittavien atseotrooppitislauksjaksojen määrä riippuu liuoksessa olevan  
veden määrästä ja katalyytin käyttötarkoituksesta. Jos katalyyttiä on  
tarkoitus käyttää eteenin polymeroinnissa, jaksoja tarvitaan vähemmän,

- 1 esimerkiksi 1-5. Valmistettaessa kantoainekomponenttia propeenin polyme-  
roimista varten tarvitaan lähes kidevedetöntä kantoainetta, mikä koke-  
muksen mukaan saavutetaan, jos tislauksjaksoja on 9-15 kpl, edullisesti  
10-12 kpl. Tällöin kantoainekomponentin vesipitoisuus saadaan laskemaan  
5 riittävän alhaiseksi propeenin polymerointikatalyyttejä varten.

Kideveden kuivatuksen jälkeen suoritetaan magnesiumkantoainekomponentin  
saostaminen siirtämällä kuivatettu etanoliliuos kylmään liuottimeen,  
jolloin magnesiumkomponentti saostuu. Sopivia liuottimia ovat tavalliset  
10 liuottimina käytettävät orgaaniset hiilivedyt. Heptaani on erittäin sopiva  
liuotin, koska sen kiehumispiste on riittävän korkea, jotta jälkeinpäin  
suoritettavassa titanointivaiheessa titaani ehtii reagoida ja toisaalta  
riittävän alhainen, että kantoainekomponentti ei sula titanointivaiheessa.

- 15 Lisättäessä magnesiumkomponenttia sisältävä etanoliliuos kylmään heptaa-  
niin kantoainekomponentti saostuu hienojakoisessa muodossa. Pesun ja kui-  
vatuksen jälkeen kantoainekomponentti titanoidaan titaanitetrakloridin  
avulla sinänsä tunnetulla tavalla katalyyttikomponentin valmistamiseksi.

- 20 Titanointi voi tapahtua esimerkiksi siten, että kiinteä kantoainekompo-  
nentti sekoitetaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa yhden tai useamman  
kerran. Ennen titanointia, sen aikana tai sen jälkeen voidaan katalyytti-  
komponenttia lisäksi käsitellä sisäisen elektronidonoriyhdisteen avulla.  
Mieluimmin titanointi suoritetaan kahdessa vaiheessa, joiden välissä voi-  
25 daan lisätä sisäistä elektronidonoria, joka on tyypiltään tavallisesti  
amiini, eetteri tai esteri. Sopiva donori on esimerkiksi di-isobutyylim-  
ftalaatti, jonka määrä voi olla 0,05-0,3, sopivimmin 0,2 mol/mol Mg.

- Ensimmäisessä vaiheessa on suositeltavaa käyttää alhaista lämpötilaa,  
30 esimerkiksi alle 0 °C, mieluimmin alle -20 °C. Toinen titanointivaihe  
voidaan suorittaa korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi 85-110 °C  
1-1,5 tunnin reaktioajan ollessa riittävä. Kiinteä reaktiotuote erote-  
taan sitten nestefaasista ja pestään hiilivetyliuottimella epäpuhtauk-  
sien ja johdannaisten poistamiseksi. Katalyyttikomponentti voidaan kui-  
35 vata kevyessä vakuuissa tai typpikaasussa huoneenlämpötilassa tai vähän  
korkeammassa lämpötilassa ja se voidaan homogenisoida jauhamalla kuula-  
myllyssä.

1 Keksinnön mukaista katalyyttikomponenttia voidaan sitten käyttää alfa-  
olefiinien polymeroimiseen antamalla sen joutua kosketukseen Al-yhdisteen  
kanssa ja ulkoisen elektroneja luovuttavan yhdisteen kanssa. Ulkoisena  
elektroneja luovuttavina yhdisteinä voidaan käyttää mm. amineja, eette-  
5 reitä, estereitä (mieluummin aromaattisten karboksyylihappojen alkyyli-  
ja aryyliestereitä) tai silaaniyhdisteitä (alkyyli/aryylisilaaneja),  
joista esimerkkejä ovat mm. bentsoe-, toluini- ja ftaalihapon metyyli-  
ja etyyliesterit, ftaalihapon isobutyyliesterit, trietoksisilaani jne.  
Mainitut elektronidonorit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät muodostamaan  
10 komplekseja Al-alkyylien kanssa. Niiden avulla voidaan parantaa katalyytin  
stereospesifisyyttä.

Ulkoinen elektroneja luovuttava yhdiste tai donori ja Al-alkyyli sekoi-  
tetaan keskenään elektroneja luovuttavan yhdisteen ja Al-yhdisteen mooli-  
15 suhteen ollessa noin 20 ja Al/Ti-moolisuhteen ollessa 10-300 polymerointi-  
systeemistä riippuen. Polymerointi voidaan suorittaa joko slurry- tai  
bulkpolymerointina tai sitten kaasufaasissa.

Keksinnön mukaisesti valmistettuja katalyyttikomponentteja ja katalyyt-  
20 tejä voidaan käyttää alfoalofiinien, kuten eteenin, propeenin ja  
buteenin polymeroimiseen slurry-, bulkki- ja kaasufaasimenetelmillä,  
mutta erikoisen hyvin keksinnön mukaiset katalyyttikomponentit soveltu-  
vat propeenin polymerointiin, koska niissä kideveden määrä kantoaineessa  
on erikoisen pieni ja siitä johtuen katalyyttien aktiivisuus erikoisen  
25 suuri juuri propeenin polymeroinnin suhteen.

Keksintöä valaistaan lähemmin oheisissa esimerkeissä.

#### ESIMERKKI 1

30 50 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  suspensoitiin 100 ml:aan vettä. Sen jälkeen lisättiin  
44,5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100 ml:ssa vettä. Suspensiota sentrifugoitiin 10  
minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min. Liuos haihdutettiin kuiviin ja  
hehkutettiin 1 tunti  $140^\circ\text{C}$ :ssa. Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml  
35 etanolia. Etanoliliuosta sentrifugoitiin 10 minuuttia (3000 r/min).  
Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseo-  
trooppisen tislauksen avulla etanolikantoainekomponentin kuivaus. Kui-



- 1 vaukseen kului 500 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus < 400 ug H<sub>2</sub>O/0,1 ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin kylmään heptaanin (500 ml), missä kantoainekomponentti kiteytyi. Tästä lähtien kantoaine-
- 5 komponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa (N<sub>2</sub>). Ylimäärä etanolia pestiin pois kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (500 ml, -20 °C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110 °C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl<sub>4</sub>-liuos vaihdettiin uuteen ja käsiteltiin toistamiseen tunnin ajan 110 °C:ssa. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin tyypellä. Saanto oli 8,0 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 13,7 %, Ti 2,9 %, Cl 47,0 % ja Ca 0,50 %.
- 15 Edelläolevalla tavalla valmistettua kantoainekomponenttia sovellettiin propeenin polymeroinnissa lisäämällä 2 l:n polymerointireaktoriin katalyyttiä, joka oli valmistettu sekoittamalla alumiinialkyylidisteenä trietyylialumiinia ja Lewis-yhdisteenä difenyylietoksisilaania (Al/donori-moolisuhde 20) 50 ml:aan heptaania ja sekoittamalla tähän 5 minuutin
- 20 kuluttua kantoainekomponenttia siten, että Al/Ti-moolisuhde oli 200. Polymerointi suoritettiin seuraavissa olosuhteissa: propeenin osapaine 9,0 bar, vedyn osapaine 0,3 bar, lämpötila 70 °C ja polymerointiaika 3 tuntia.
- 25 Katalyytin aktiivisuudeksi saatiin 4,1 kg PP/g kat. 3 h. Polymeerin bulkkitiheys oli 0,31 g/ml, isotaktisuus 89,4 % ja partikkelijakautumasta 95 % oli välillä 0,2-1,0 mm.

#### ESIMERKKI 2

- 30 25 g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O suspensioitiin 100 ml:aan vettä. Sen jälkeen lisättiin 24,8 g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 100 ml:ssa vettä. Suspensiota sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 3000 r/min. Liuos haihdutettiin kuiviin ja hehkutettiin 1 tunti 140 °C:ssa. Suola kaadettiin sekoittaen 200 ml:aan
- 35 etanolia. Etanoliliuosta sentrifugoitiin 10 minuuttia (3000 r/min). Kirkas liuos kaadettiin kolmikaulakolviin (1 l), missä suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoaineliuoksen kuivaus. Kuivauk-

- 1 seen kului 500 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Tislaus suoritettiin heikossa typpikaasuvirrassa. Kuiva (kosteus < 400 ug H<sub>2</sub>O/0,1 ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin kylmään heptaanin (500 ml, -20 °C)), missä kantoainekomponentti kiteytyi. Tästä lähtien kantoaine-
- 5 komponenttia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa (N<sub>2</sub>). Ylimäärä etanolia pestiin pois kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (500 ml, -20 °C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110 °C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl<sub>4</sub>-liuos vaihdettiin uuteen ja käsiteltiin toistamiseen tunnin ajan 110 °C:ssa. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto oli 8,0 g ja katalyyttikomponentti sisälsi Mg 15,9 %, Ti 3,0 %, Cl<sup>-</sup> 54,0 % ja SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,03 %.
- 10
- 15 Polymeroitaessa propeenä esimerkkinä mukaisella tavalla yllämainittua katalyyttikomponenttia käyttäen todettiin sen aktiivisuuden olevan 6,9 kg PP/g kat. 3 h. Bulkkitiheys oli 0,20 g/ml ja isotaktisuus 94 % ja partikkelijakautumasta 95 % oli välillä 0,2-1,0 mm.
- 20 ESIMERKKI 3
- 49,7 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ja 22,2 g CaCl<sub>2</sub> suspensioitiin 500 ml:aan etanolia. Liuosta lämmitettiin sekoittaen 4 tuntia 60 °C:ssa, annettiin seisoa 16 tuntia ja etanoliliuos erotettiin dekantoimalla. Liuos siirrettiin kolmi-
- 25 kaulakolviin, jossa suoritettiin atseotrooppisen tislauksen avulla etanoli-kantoainekomponentin kuivaus. Kuivaukseen kului 1500 ml absoluuttista etanolia (kosteus alle 100 ppm). Kun kuiva (kosteus < 400 ug H<sub>2</sub>O/0,1 ml) kuuma etanoli-kantajaliuos siirrettiin kylmään heptaanin (500 ml, -20 °C)), kiteytyi kantoainekomponentti. Tästä lähtien kantoainekomponent-
- 30 tia käsiteltiin inerteissä olosuhteissa (N<sub>2</sub>). Ylimäärä etanolia pestiin pois kahdella heptaanipesulla, minkä jälkeen kantoainekomponentti siirrettiin kylmään titaanitetrakloridiin (500 ml, -20 °C). Kun seos oli lämmennyt huoneenlämpötilaan, siihen lisättiin di-isobutyyliftalaattia 0,1 mol/mol Mg. Seosta keitettiin 1 tunti 110 °C:ssa, minkä jälkeen katalyyttikomponentti sai laskeutua ja TiCl<sub>4</sub>-liuos vaihdettiin uuteen ja käsiteltiin toistamiseen tunnin ajan 110 °C:ssa. Valmis katalyyttikomponentti pestiin heptaanilla ja kuivattiin typpellä. Saanto oli 7,5 g ja katalyytti-
- 35

1 komponentti sisälsi Mg 14,0 %, Ti 3,9 %, Cl<sup>-</sup> 51,0 %, Ca 300 ppm ja SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,01 %.

Polymeroitaessa propeenä esimerkin 1 mukaisella tavalla yllämainittua  
5 katalyyttikomponenttia käyttäen todettiin sen aktiivisuuden olevan 7,9 kg  
PP/g kat. 3 h. Bulkkitiheys oli 0,29 g/ml, isotaktisuus 92,1 % ja partik-  
kelijakautumasta 90 % oli välillä 0,2-1,0 mm.

10

15

20

25

30

35

## 1 Patenttivaatimukset

1. Katalyyttikomponentti sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti on muodostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu
- 5
- 10 a) saattamalla magnesiumsulfaattia vesiliuoksena tai suspensiona alkoholissa, joka on valittu ryhmästä metanoli, etanoli ja propanoli, kosketukseen barium- tai kalsiumkloridin vesi- tai alkoholiliuoksen kanssa ja erottamalla liuksesta tai suspensiosta liukenematon osa
- 15 b) valinnaisesti haihduttamalla liuos kuiviin ja kuumentamalla saatua jäännöstä lämpötilassa 130-150 °C sekä liuottamalla jäännös alkoholiin, mikäli vaiheessa a) on käytetty liuottimena vettä
- 20 c) kuivaamalla magnesiumkomponentin alkoholiliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella ja
- d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti alkoholiliuoksesta;
- 25 reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonoria.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttikomponentti, t u n n e t t u siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä on suoritettu 1-15
- 30 atseotrooppitislousjaksoa.
3. Menetelmä katalyyttikomponenttien valmistamiseksi sellaisia alfaolefiinien polymerointikatalyyttejä varten, jotka muodostuvat organoalumiiniyhdisteestä, ulkoisesta elektronidonorista sekä kiinteästä magnesiumia sisältävästä katalyyttikomponentista, joka on saatu magnesiumia sisältävän kiinteän kantoainekomponentin reagoidessa titaanihalogeeniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttikomponentti on muo-

1 dostettu saattamalla kiinteä kantoainekomponentti, joka on valmistettu

a) saattamalla magnesiumsulfaattia vesiliuoksena tai suspensiona alkoholissa, joka on valittu ryhmästä metanoli, etanoli ja propanoli,  
5 kosketukseen barium- tai kalsiumkloridin vesi- tai alkoholiliuoksen kanssa ja erottamalla liuoksesta tai suspensiosta liukenematon osa

b) valinnaisesti haihduttamalla liuos kuiviin ja kuumentamalla saatua jäännöstä lämpötilassa 130-150 °C sekä liuottamalla jäännös alkoholiin,  
10 mikäli vaiheessa a) on käytetty liuottimena vettä

c) kuivaamalla magnesiumkomponentin alkoholiliuos jaksottaisella atseotrooppitislauksella ja

15 d) saostamalla kiinteä kantoainekomponentti alkoholiliuoksesta;

reagoimaan titaanihalogeeniyhdisteen kanssa sisäisen elektronidonorin läsnäollessa tai ilman elektronidonorია.

20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että etanoliliuoksen kuivauksen yhteydessä suoritetaan 1-15 atseotrooppitislauksjaksoa.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen katalyyttikomponentin käyttö  
25 olefiinien, erikoisesti propeenin polymeroimiseksi.

30

35

## 1 Patentkrav

1. Katalyt Komponent för sådana polymerisationskatalyter för alfaole-  
finer, vilka består av en organoaluminiumförening, en yttre elektron-  
5 donor samt en fast katalyt Komponent som innehåller magnesium, som er-  
hållits under det att en fast bärämneskomponent som innehåller magnesium  
reagerat med en titanhalogenförening, k ä n n e t e c k n a d därav,  
att nämnda katalyt Komponent bildats genom att bringa en fast bärämnes-  
komponent, som framställts

10

a) genom att bringa magnesiumsulfat i form av en vattenlösning eller  
alkoholsuspension, varvid alkoholen är metanol, etanol eller propanol,  
i kontakt med en vatten- eller alkohollösning av barium- eller kalcium-  
15 klorid och genom separering av den olösliga delen ur lösningen eller  
suspensionen

b) valbart genom indunstning av lösningen och upphettning av den erhållna  
resten vid en temperatur av 130-150 °C samt upplösning av resten i al-  
kohol, ifall man använt vatten som lösningsmedel i skede a)

20

c) genom torkning av magnesiumkomponentens alkohollösning genom stegvis  
azeotropdestillering, och

d) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur alkohollös-  
25 ningen;

att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektron-  
donor eller utan elektrondonor.

30 2. Katalyt Komponent enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,  
att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförts i samband med torkningen  
av etanollösningen.

35 3. Förfarande för framställning av katalyt Komponenter för sådana poly-  
merisationskatalyter för alfaolefiner, vilka består av en organoaluminium-  
förening, en yttre elektrondonor samt en fast katalyt Komponent som inne-  
håller magnesium, som erhållits under det att en fast bärämneskomponent

- 1 som innehåller magnesium reagerat med en titanhalogenförening, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att nämnda katalytikomponent bildas genom att  
bringa en fast bärämneskomponent, som framställts
- 5 a) genom att bringa magnesiumsulfat i form av en vattenlösning eller  
alkoholsuspension, varvid alkoholen är metanol, etanol eller propanol,  
i kontakt med en vatten- eller alkohollösning av barium- eller kalcium-  
klorid och genom separering av den olösliga delen ur lösningen eller  
suspensionen
- 10 b) valbart genom indunstning av lösningen och upphettning av den erhållna  
resten vid en temperatur av 130-150 °C samt upplösning av resten i al-  
kohol, ifall man använt vatten som lösningsmedel i skede a)
- 15 c) genom torkning av magnesiumkomponentens alkohollösning genom stegvis  
azeotrop-destillering, och
- d) genom utfällning av den fasta bärämneskomponenten ur alkohollös-  
ningen;
- 20 att reagera med en titanhalogenförening i närvaro av en inre elektron-  
donor eller utan elektrondonor.
4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav,  
25 att 1-15 azeotropdestilleringsserier utförts i samband med torkningen  
av etanollösningen.
5. Användningen av katalytikomponenten enligt patentkrav 1 eller 2 för  
polymerisering av olefiner, speciellt propen.
- 30 Viitejulkaisuja-Anförda publikationer  
Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-  
Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 346 471 (C 08 F 4/02). Iso-Britan-  
nia-Storbritannien(GB) 2 067 206 (C 08 F 4/02).  
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 601  
(C 08 F 4/02), 55 856 (C 08 F 4/02). Sveitsi-Schweiz(CH) 535 797  
35 (C 08 F 4/02). USA(US) 4 204 981 (C 08 F 4/02).